ს. იაკობაშვილი

# შედუღების პროცესების თეორია

განათლება

ს. იაკობაშვილი

# შედუღების პროცესების თეორია

საქართველოს სსრ უმაღლესი და საშუალო სპეციალური განათლების სამინისტროს მიერ დამტკიცებულია სახელმძღვანელოდ პოლიტექნიკური ინსტიტუტის სტუდენტებისათვის.

გამომცემლობა „განათლება"
თბილისი — 1979

6П2.2
6 21.218
ი 947

69.821.218
ი 94.

წინამდებარე სახელმძღვანელო განკუთვნილია სტუდენტთათვის, რომლებიც ეუფლებიან სპეციალობას „შედუღების წარმოების მოწყობილობა და ტექნოლოგია“ (0504); იგი დახმარებას გაუწევს აგრეთვე სტუდენტებს, სპეციალობით „შედუღების წარმოების მეტალურგია და ტექნოლოგია“ (0411), წარმოებისა და სამეცნიერო-კვლევითი დაწესებულებების ინჟინერ-ტექნიკოსებს, რომლებიც მუშაობენ შედუღების ტექნოლოგიის დარგში.

წიგნი შედგენილია პროგრამის საფუძველზე. მასში განხილულია ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები, ლითონსა და წიდას შორის წონასწორობის თავისებურებანი. შედუღების რკალში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური მოვლენები, შედუღების მეტალურგიული და თბური პროცესები, ნაკერის კრისტალიზაციისა და ლითონების შედუღებადობის საკითხები და სხვ.

31206 — 050
H——————190—79
M-602(08)—79

© გამომცემლობა „განათლება“, 1979

218
4

# შესავალი

შედუღება ერთ-ერთი გავრცელებული ტექნოლოგიური პროცესია მანქანათმშენებლობაში, მშენებლობაში, გემთმშენებლობაში, ტრანსპორტსა და სახალხო მეურნეობის სხვა დარგებში. ის გამოიყენება მრავალი სახის კონსტრუქციის დასამზადებლად და გაცვეთილი დეტალების აღსადგენად.

მშენებლობაში შედუღებამ ფართო გავრცელება ჰპოვა პირველ ხუთწლედში, როცა იქმნებოდა პირველი სოციალისტური გიგანტები: მაგნიტოგორსკისა და კუზნეცკის მეტალურგიული კომბინატები, ურალმაში, აზოვსტალი და სხვა ქარხნები.

შედუღებამ თითქმის მთლიანად გამოდევნა ტექნიკიდან მოქლონვით შეერთება და წამყვანი ადგილი დაიკავა სახალხო მეურნეობაში.

1882 წელს დიდმა რუსმა გამომგონებელმა ნ. ბენარდოსმა პრაქტიკულად პირველმა განახორციელა ფიზიკოს-მეცნიერის ვ. პეტროვის იდეა—ელექტრული რკალის გამოყენება ლითონის დნობისათვის. ნ. ბენარდოსმა, ნ. სლავიანოვთან ერთად, საფუძველი ჩაუყარა ლითონების რკალით შედუღების პროცესს, რამაც მსოფლიო აღიარება მხოლოდ დიდი ოქტომბრის სოციალისტური რევოლუციის შემდეგ მოიპოვა.

საბჭოთა კავშირში ხუთწლედების განმავლობაში შედუღების ტექნიკა ფართოდ განვითარდა, რამაც განაპირობა ამ დარგში საბჭოთა მეცნიერებისა და ტექნიკის წამყვანი როლი და პრიორიტეტი მთელს მსოფლიოში.

სსრ კავშირში შედუღების წარმოების განვითარებამ მოითხოვა შედუღების დანადგარების მკვეთრი ზრდა. ფართოდ დაიწყო შედუღებისათვის ცვლადი დენის გამოყენება და ტრანსფორმატორების გამოშვება. 30-იან წლებში შესწავლილ იქნა ელექტროდსა და ძირითად ლითონს შორის სითბოს გავრცელების კანონზომიერებანი და შედუღების მეტალურგიული პროცესების საკითხები. ამ გამოკვლევების შედეგად შეიქმნა მრავალი ორიგინალური ელექტროდის დაფარვა, რამაც მკვეთრად აამაღლა შენადუღი ნაკერის ხარისხი, მწარმოებლობა და ეფექტურობა. ყოველივე ამან ხელი შეუწყო შედუღების პროცესების შემდგომ მექანიზაციას და ავტომატიზაციას.

ე. პატონის სახელობის ელექტროშედუღების ინსტიტუტის მიერ შემუშავებულმა მეთოდმა—ფლუსის ქვეშ ავტომატურმა შედუღებამ—საშუალება მოგვცა 6-ჯერ გაგვეზარდა საათური მწარმოებლობა.

ამჟამად ფლუსის ქვეშ ავტომატური შედუღება საბჭოთა მეტალურგიაში ერთ-ერთი ძირითადი და პროგრესული პროცესია, რომელსაც იყენებენ მეურნეობის ძირითად დარგებში. შექმნილია მრავალი სახის ფლუსები, რომლებიც სხვადასხვა ლითონების შედუღების საშუალებას იძლევიან. ამჟამად ფლუსის ქვეშ ავტომატური შედუღებით ლითონკონსტრუქციების საერთო მოცულობის 73 %-ზე მეტი შესრულდება.

პირველად ჩვენს ქვეყანაში იქნა აღმოჩენილი დიდი სიმძლავრის რკალის თეთრგულირების მოვლენა, რის საფუძველზეც შეიქმნა მრავალი ავტომატი და დანადგარი ელექტროდის მავთულის მუდმივი მიწოდების სიჩქარით.

დიდი სამამულო ომის პერიოდში პირველად შეიქმნა ტანკები მთლიანად შენადუღი ჯავშნით. ათვისებულ იქნა საჭაშნო და დიდი სისქის ლეგირებული ფოლადების შედუღება, რაშიც დიდი ღვაწლი მიუძღვით ჩვენს ქვეყანაში შედუღების განვითარების ფუძემდებლებს ე. პატონის ხელმძღვანელობით.

სამამულო შედუღების წარმოების განვითარების შემდგომ ეტაპად ითვლება 1951—1952 წლები, როცა ე. პატონის სახ. ელექტროშედუღების ინსტიტუტის, ვ. ი. ლენინის სახ. ნოვოკრამატორსკის მანქანათმშენებლობისა და ბარნაულის საქვაბე ქარხნების კოლექტივებმა შეიმუშავეს შედუღების ახალი მეთოდი—ელექტროწიდური შედუღება. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა გავზარდოთ მძლავრი მსხვილგაბარიტული მოწყობილობების გამოშვება. ამ მეთოდის ავტორები ბ. პატონისა და გ. ვოლოშკევიჩის ხელმძღვანელობით 1957 წელს დაჯილდოვდნენ ჩვენი ქვეყნის უმაღლესი ჯილდოთი—ლენინური პრემიით.

შედუღების ტექნოლოგიის პროცესის განვითარების შემდგომი ეტაპია მაღალეფექტური ნახშირორჟანგის აირში შედუღების ტექნოლოგიის შემუშავება და დანერგვა. ბოლო წლებში ეს მეთოდი ფართოდ გავრცელდა სახალხო მეურნეობის მრავალ დარგში. ამ პროცესის მეთოდური დამუშავების ავტორებს: დ. დუდკოს, ა. პოტაპეევსკის, ა. პეტროვს, კ. ლუბავსკის და სხვებს 1963 წელს მიენიჭათ ლენინური პრემიის ლაურეატების საპატიო წოდება.

რკალურ პროცესებთან ერთად ჩვენს ქვეყანაში სწრაფად ვითარდება ელექტროკონტაქტური შედუღება, რაც იძლევა ავრეთვე შწარმოებლობის ზრდის გარანტიას. ათვისებულია თუჯის, ფერადი და ლეგირებული ლითონების კონტაქტური შედუღების ტექნოლოგია, შემუშავებულია პროცესის ავტომატიზაცია და გაუმჯობესებულია შესადუღი მანქანები.

ბოლო წლებში შემუშავდა პრინციპულად ახალი ტექნოლოგიური პროცესები: ხახუნით, ელექტროსხივური, პლაზმურ-რკალური, რკალურ-კონტაქტური, დიფუზური, ულტრაბგერითი და სხვა, რაც თითქმის ყველა სახის ლითონის შედუღების საშუალებას იძლევა.

ნაწილი პირველი

# ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები

## ზოგადი მიმოხილვა

თავი I

### § 1. 1. შედუღების პროცესის ფიზიკური საფუძვლები

შედუღებას უწოდებენ ლითონებისა და სხვა მყარი მასალების (მინა, პლასტმასა, კერამიკა და სხვ.) ურღვევად შეერთების პროცესს.

შედუღებით მიღებული ნაერთის ურღვევადობა განპირობებულია შესადუღებელი მასალების ატომებსა და მოლეკულებს შორის არსებული მოდების ძალის წარმოქმნითა და ატომების ურთიერთდიფუზიით.

მეცნიერებასა და ტექნიკაში დღეს გავრცელებული შეხედულების თანახმად, ლითონები მყარ მდგომარეობაში წარმოადგენენ სისტემას, სადაც ატომების იონები და შედარებით თავისუფალი უარყოფითი ელექტრონები გარკვეულ ენერგეტიკულ „ზონებში" მოძრაობენ და მოწესრიგებულად არიან განლაგებულნი. იონები წარმოშობენ თბურ რხევებს სტატიკური მდგომარეობის ღრძიდან დიდი ან მცირე ამპლიტუდით, რაც დამოკიდებულია კრისტალური გისოსის ენერგიაზე. დიდი ამპლიტუდის მქონე რხევების დროს, რომელიც აღწევს დაახლოებით $10^{13}$ ციკლს წამში, შესაძლოა იონები აღარ დაუბრუნდნენ თავიანთ საწყის მდგომარეობას, ე. ი. თავიანთი საწყისი რხევის ცენტრს, და დაიკავონ ენერგიის თვალსაზრისით უფრო „ხელსაყრელი" ადგილი.

ატომების ამგვარ თვისებას, როცა გადაადგილების მანძილი აღემატება ატომთა შორის დადგენილ მანძილს, დ ი ფ უ ზ ი ა ს უწოდებენ.

ტემპერატურის ზრდის შედეგად კრისტალურ გისოსში იზრდება იონების ან ატომების რხევების ამპლიტუდა, რაც, თავის მხრივ, განაპირობებს დიფუზიის მკვეთრ აჩქარებას. არჩევენ კრისტალურ გისოსში მიმდინარე ატომთა მიგრაციის ორ სახეს:

ა) მიგრაცია ატომებისა სუფთა ლითონებში ან გამხსნელის ატომებისა მყარ ხსნარებში. ატომთა მიგრაციის ამ სახეს თ ვ ი თ დ ი ფ უ ზ ი ა ეწოდება.

ბ) გახსნილი ელემენტების ატომთა მიგრაცია გამხსნელი ნივთიერების კრისტალურ გისოსში. მიგრაციის ამ სახეს ჰ ე ტ ე რ ო დ ი ფ უ ზ ი ა ეწოდება. არსებობს აგრეთვე მოსაზღვრე და ზედაპირული დიფუზიების სახელით ცნობილი ატომთა მიგრაცია. მ ო ს ა ზ ღ ვ რ ე დიფუზია დაკავშირებულია მარცვლის საზღვართან განლაგებული არასრულყოფილი გისოსების დიდ რაოდენობასთან, როცა აღნიშნული საზღვრის გასწვრივ დიფუზია დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს.

ზ ე დ ა პ ი რ უ ლ ი დიფუზია ლითონების ზედაპირულ ფენებში არსებული დამახინჯებული აღნაგობის მქონე კრისტალური გისოსების ჭარბ რაოდენობას უკავშირდება. ამ შემთხვევაში დიფუზიის სიჩქარე ბაკილებით დიდია, ვიდრე მოსაზღვრე დიფუზიის დროს.

დადგენილია, რომ მყარ ლითონებში დიფუზიის უნარი გააჩნია მხოლოდ იმ ელემენტებს, რომლებიც მასში იხსნებიან.

ფიკის პირველი კანონის თანახმად, ნივთიერებათა რაოდენობა, რომელიც დიფუნდირებს $dt$ დროის განმავლობაში, $dS$ ზედაპირის გავლით, $dx$ მანძილზე თავდაპირველი ზედაპირიდან, პროპორციულია კონცენტრაციის ვარდნისა, ე. ი.

$$dm = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt \cdot dS. \qquad (I.\ 1)$$

განტოლების წინ ნიშანი მინუსი მიუთითებს, რომ ნივთიერების გადანაცვლება წარმოებს მისი კონცენტრაციის ვარდნისაკენ.

პროპორციულობის $D$ კოეფიციენტს (სმ²/წმ, ან სმ²/დღე-ღამე) ეწოდება დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც გამოსახავს ნივთიერების იმ რაოდენობას მოლებში ან გრამებში, რაც დიფუნდირებს დროის ერთეულში ფართობის გარკვეული მონაკვეთის გავლით $dc/dx = 1$ კონცენტრაციის გრადიენტით. დიფუზიის კოეფიციენტი, როგორც დიფუზიის პროცესის სიჩქარის მახასიათებელი, არ წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს და დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე: ტემპერატურაზე, ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე, წნევაზე, კრისტალური აღნაგობის თავისებურებაზე და სხვა.

დიფუზიის კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულება გამოისახება შემდეგი განტოლებით:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

სადაც $R$ არის აირის მუდმივა (1, 987 კალ/გ-ატომი);

$e$—ნატურალური ლოგარითმის ფუძე;

$D_0$—წინაექსპონენციალური მამრავლი;

$Q$—აქტივაციის ენერგია.

რამდენადაც მეტია აქტივაციის ენერგია, იმდენად კრისტალური გისოსი უფრო მდგრადია და დიფუზიის პროცესის მიმდინარეობის ალბათობაც ნაკლებია. დადგენილია, რომ დნობის ტემპერატურის ზრდის შესაბამისად იზრდება აქტივაციის პროცესი და თვით დიფუზია. ჩვეულებრივ მიღებულია, რომ $Q = 70—80\%$ აორთქლების სითბოზე.

რომ მივიღოთ ორი იდეალური ნიმუშის ურღვევი შეერთება, საჭიროა ერთმანეთს დავუახლოოთ მათ ზედაპირზე განლაგებული ატომები იმ მანძილით, რომელიც აუცილებელია ლითონური კავშირის დამყარებისათვის, ე. ი. დავუახლოოთ ატომები კრისტალური გისოსის პარამეტრებს (მიახლოებით $3—5 \cdot 10^{-8}$ სმ). პრაქტიკულად მდგომარეობა ძალზე რთულია, რადგანაც მყარი სხეულის რეალურ ზედაპირს, როგორ სათუთადაც არ უნდა იყოს დამუშავებული, ახასიათებს თვალით უხილავი უსწორმასწოროობა. აგრეთვე ზედაპირზე მუდამ არსებობს აირების, წყლის ან სხვა ნივთიერებათა ძნელადმოსაცილებელი ადსორბციული ფენა. ყოველივე ამის შედეგად, ლითონთა ზედაპირების შეერთების დროს ფაქტური შეხება წარმოებს მხოლოდ ერთეულ წერტილებში, ე. ი. კონტაქტის რეალური ფართობი ბევრად უმნიშვნელოა.

ლითონების ზედაპირულ ფენებში თავმოყრილია დიდი ზედაპირული ენერგია, რაც გამოწვეულია არაკომპენსირებული ლითონური კავშირების, დისლოკაციებისა და ვაკანსიების არსებობით. ყოველივე ეს იწვევს ლითონის ზედაპირზე მყოფი ატომების აქტიურ ზემოქმედებას გარემოსთან.

ლითონის ზედაპირს ყოველთვის ახლავს ღრუბელი მოძრაობი თავისუფალი ელექტრონებისა, რომელიც ტოვებს ლითონის ზედაპირს და კვლავ უბრუნდება მას. ამასთან დაკავშირებით ლითონის ზედაპირი დაფარულია ორმაგი ელექტრონული ფენით: უარყოფითით—ელექტრონების ღრუბელი, და დადებითით—ლითონის ზემო ფენების ხვრელები (რომლებიც წარმოიშობიან ელექტრონების ამოტყორცნის შედეგად). ორმაგი ელექტრონული ფენის ელექტრონული მუხტის სიმკვრივე მუდმივია მთელ ზედაპირზე და დამოკიდებულია მის მიკროგეომეტრიულ აგებულებაზე. ყველაზე დიდი პოტენციალი თავს იყრის მიკროწამონაშვერის წვეტებზე—ზედაპირის ყველაზე აქტიურ უბნებზე.

ლითონის ზედაპირული ფენა, მაღალი აქტივობის გამო, ყოველთვის დაფარულია ჟანგეულებით, თხიერი და აიროვანი ფურჩით. ლითონების ზედაპირის იდეალური სისუფთავე მიიღწევა ძალზე დიდი ვაკუუმის მეშვეობით. უმრავლესი ლითონების ზედაპირის მიკროწამონაშვერები და ღრმულები ჰაერზე მყისვე იფარება ჟანგეულების ფურჩით, ავრეთვე ადსორბირებული აირების მოლეკულებით, წყლითა და სხვა ცხიმოვანი ნივთიერებებით. მათი სისქე და განლაგების თანამიმდევრობა სხვადასხვაა.

ჟანგეულების ფენა ლითონის ზედაპირის საზღვართან ინარჩუნებს უარყოფით პოტენციალს თვით ლითონის დადებითი პოტენციალის საპირისპიროდ. ჟანგეულების ფენის გარე ზედაპირს კი გააჩნია დადებითი პოტენციალი, რომელიც იწვევს უარყოფითი პოტენციალის მქონე ჟანგბადის ადსორბციას. ამგვარად, ლითონის ზედაპირი იფარება ორი ორმაგი ელექტრონული ფენით. ჟანგეულების ფენა ჩვეულებრივ, ძალზე მყიფეა და აქვს მაღალი სისალე.

როგორც აღვნიშნეთ, ლითონის ზედაპირი დაფარულია აგრეთვე აირის მოლეკულებით, ცხიმების ფურჩით, წყლის ორთქლით. ცხიმების ფურჩის მთლიანად მოცილება ლითონის ზედაპირიდან პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგანაც ადსორბციული კავშირი ცხიმების მოლეკულებსა და ლითონს შორის წარმოადგენს სუფთა ელექტრულ კავშირს.

შეიძლება დავასკვნათ, რომ დაუმუშავებელი ზედაპირის მქონე ლითონთა ურთიერთშეკავშირება შეუძლებელია.

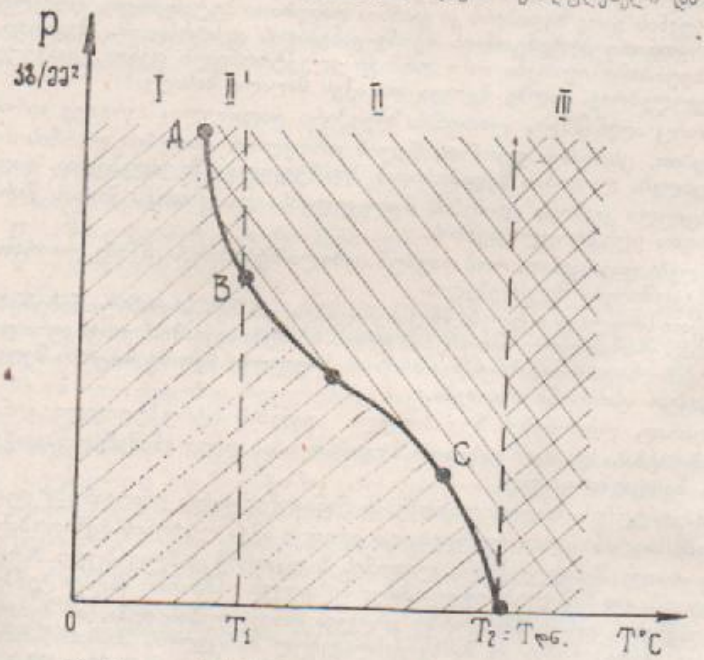
სურათი სრულიად იცვლება წნევის მოდებისა და შესაერთებელი ნიმუშების ზედაპირების ერთდროული გახურების დროს. ამ შემთხვევაში პლასტიკური დეფორმაციის გამო ზედაპირების ჟანგწარმასწორო რელიეფი სწორდება, რის შედეგადაც საკონტაქტო ფართობი იზრდება.

ამგვარად, ლითონების ზედაპირული ფენების სტრუქტურული აღნაგობის თავისებურებასა და მათ ფიზიკურ მდგომარეობას დიდი მნიშვნელობა აქვს ლითონთა შესაკავშირებლად.

ტემპერატურის ზრდით ლითონების წინააღმდეგობის უნარიანობა დეფორმაციისადმი საგრძნობლად მცირდება და ადგილი აქვს ლითონის დენადობას. ამავე დროს, ორივე შესადუღებელი ლითონის ზედაპირზე განლაგებული მარცვლები ჭუცმაცდება და ნაწილობრივ ერთმანეთში იერევა. ამასთან, მაღალ ტემპერატურაზე დაწნეხის დროს ზედაპირზე იღვევა ჟანგეულების ფენა, ამ შემთხვევაში ლითონის ზედაპირებსა და მასზე განლაგებულ მარცვლებს შორის წარმოიშობა კრისტალთშორისი შეჯიდულობის ძალები, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ურღვევი შეერთება. დაბალი ტემპერატურების პირობებში საჭიროა 5—8-ჯერ მეტი ძალების მოდება დაწნეხის პროცესში, რათა მივიღოთ ლითონთა ხარისხიანი შეერთება. გარდა ამისა, ლითონური კავშირის წარმოსაქმნელად აუცილებელია შესაკავშირებელ ლითონთა ატომების ურთიერთდიფუზია და გამყოფ ზედაპირზე მარცვალთა ურთიერთშეზრდა, ე. ი. გადაკრისტალება. ამ შემთხვევაში შენაერთის თვისებები შეერთების ადგილზე უახლოვდება ნებისმიერ კუთხეში დამახასიათებელ ძირითადი ლითონის თვისებებს.

სხვადასხვა ლითონებისა და შენადნობების შედუღების პროცესში ურთიერთკავშირი წნევასა და ტემპერატურას შორის სხვადასხვაა. შესაერთებელი ზედაპირების იდეალური სისუფთავის შემთხვევაში ეს ურთიერთკავშირი შესაძლოა გამოისახოს გრაფიკულად (ნახ. I.1). $p$ და $T$-ს ტექნოლოგიური პარამეტრების არე პირობითად გაყოფილია ორ ნაწილად $ABCD$ მრუდით, რომლის ქვემოთაც მდებარეობს შეუდუღებადობის უბანი (I). როგორც ვხედავთ, $T_1$ ტემპერატურის ქვემოთ ლითონთა ხარისხოვანი შედუღებისათვის საჭიროა გაცილებით დიდი დამწნეხი ძალები ($II^1$ უბანი). ამიტომ ამ უბანს უწოდებენ შეზღუდული შედუღებადობის უბანს. $II^2$ უბანში შედუღებისათვის საჭირო დამწნეხი წნევა ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მკვეთრად მცირდება და დნობის ტემპერატურაზე მისი სიდიდე ტოლია $p=0$. სწორედ ეს უბანი არის წნევით შედუღების რეჟიმების უბანი.

ტემპერატურის $T_{\text{დნ}}$ ზემოთ ლითონი დნება და შედუღებისათვის აუცილებელი გარეშე ძალები საჭირო აღარ არის. ამ პარამეტრებით შედუღებას ეწოდება დნობით შედუღება (III უბანი). ამ შემთხვევაში იყენებენ რა მაღალტემპერატურულ სითბოს წყაროებს (მაგალითად, ელექტრორკალს, აირის სანთურის ალს, მაღალი სიხშირის დენს, ელექტროსხივურ ენერგიასა და სხვ.), ხდება შესაერთებელი ლითონების ზედაპირების ადგილობრივი გადნობა. სითბოს წყაროს გადაადგილებით თანამიმდევრულად დნება შესადუღებელი და დასამატებელი ლითონების ცალკეული უბნები, რომელთა გამყარების შედეგადაც წარმოიქმნება შენადუღი ნაკერი.




ნახ. I.1. ლითონების შედუღებისათვის საჭირო ტემპერატურისა და წნევის ურთიერთკავშირი.

ელექტრორკალური შედუღების შემთხვევაში შესადუღებელი ლითონის ნაწიბურებისა და ელექტროდის მავთულის დნობა წარმოებს ელექტრორკალის მიერ გამოყოფილი სითბოს მეშვეობით; ამ შემთხვევაში ძირითადი და ელექტროდის გამდნარი ლითონი ერთმანეთს ერევა შედუღების არეში და შესადუღებელი ნა-

წიბურების გასწვრივ რკალის გადაადგილებასთან ერთად სწრაფად მყარდება, წარმოქმნის რა შენადნობ ნაკერს, რომელსაც აქვს სხმული ლითონის სტრუქტურა. უმეტეს შემთხვევაში შენადნობი ნაკერები ექსპლოატაციას გადიან თერმული დამუშავების გარეშე. ცნობილია, რომ სხმული ლითონი თავისი პლასტიკურობითა და სიბლანტით ჩამოუვარდება ნაგლინს, ამასთან, რაც უფრო მსხვილია სხმული ლითონის მარცვლები, მით დაბალია მისი მექანიკური თვისებები. მიუხედავად ამისა, არაწრთობადი ფოლადების ფლუსის ქვეშ ან დამცველ აირში შედუღებით მიღებული ნაკერი თერმული დამუშავების გარეშეც ხასიათდება მაღალი მექანიკური თვისებებით. ეს აიხსნება იმით, რომ, სხმულ ლითონთაგან განსხვავებით, შენადნობი ნაკერი ჩვეულებრივ შეიცავს ნაკლები რაოდენობით აზოტს, გოგირდს, ფოსფორსა და ნახშირბადს; გარდა ამისა, ლითონის პირველადი დაკრისტალების პროცესის სპეციფიკური თავისებურების გამო შენადნობი ნაკერი ხასიათდება წვრილმარცვლოვანი სტრუქტურით, მცირე ზონალური და კრისტალშიგა (დენდრიტული) ლიკვაციით

შენადნობი ნაკერის მიკროსტრუქტურა, რომელიც ძირითადად დამოკიდებულია პირველად კრისტალიზაციაზე, საგრძნობ გავლენას ახდენს ნაკერის საერთო თვისებებზე. ერთი და იგივე ქიმიური შედგენილობის მჭონე შენადნობი ნაკერები, სხვადასხვა ხასიათის პირველადი სტრუქტურით, განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან თავიანთი მექანიკური და ფიზიკური თვისებებით. ბოლო ხანებში დამუშავებულია სხვადასხვა ლითონების ერთმანეთთან შედუღების ტექნოლოგია.

ყოველივე ზემოთქმულიდან შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ შედუღების განმარტება: შედუღება არის ტექნოლოგიური პროცესი, რის შედეგადაც მიიღება მყარი სხეულების ურღვევი შეერთება ატომების (ან მოლეკულების) ურთიერთმიახლოებით იმ მანძილზე, რომელიც ტოლია შესადუღებელი მასალების ატომთაშორის (მოლეკულათაშორის) მანძილის ან უახლოვდება მას.

## § 1.2. შედუღების ძირითადი ხერხების კლასიფიკაცია

ამჟამად არსებობს შედუღების უამრავი მეთოდი და ხერხი (იხ. სქემა). მათი კლასიფიკაცია ხდება ძირითადად შედუღებისათვის გამოყენებული ენერგიისა და შედუღების ზონაში ლითონის მდგომარეობის მიხედვით.

შედუღებისათვის გამოყენებული ენერგიის მიხედვით გვაქვს შედუღების ხერხები: ა) მ ე ქ ა ნ ი კ უ რ ი; ბ) ქ ი მ ი უ რ ი; გ) ე ლ ე ქ ტ რ უ ლ ი; დ) ე ლ ე ქ ტ რ ო მ ე ქ ა ნ ი კ უ რ ი და ე) ქ ი მ ი უ რ - მ ე ქ ა ნ ი კ უ რ ი.

მ ე ქ ა ნ ი კ უ რ ი ენერგიის გამოყენება შედუღების ზონაში იწვევს ლითონის ისეთ დეფორმაციას, რომლის დროსაც წარმოიშობა ურღვევი შეერთება. ასეთია პლასტიკური ლითონების ცივი შეერთება მყარ მდგომარეობაში (ცივი, დიფუზიური და ხახუნით შედუღება).

ქ ი მ ი უ რ ი შ ე დ უ ღ ე ბ ი ს დროს ქიმიური ენერგია გახურების შედეგად გარდაიქმნება თბურ ენერგიად, რასაც შესადუღებელი ლითონები დნობამდე მიჰყავს და ყოველგვარი გარე მექანიკური ძალის მოქმედებით ხდება შედუღება. ასეთია დნობით აირული შედუღება.

ე ლ ე ქ ტ რ უ ლ ი ხ ე რ ხ ი ემყარება ელექტრული ენერგიის თბურ ენერგიად გარდაქმნას. ასეთ ხერხებად ცნობილია: ელექტროკალური, ელექტროწიდური, ელექტროსხივური, პლაზმური და შედუღების სხვა ხერხები.

ე ლ ე ქ ტ რ ო მ ე ქ ა ნ ი კ უ რ ი შედუღების ხერხი, მსგავსად ელექტრულისა, ემყარება **ელექტრული ენერგიის** თბურ ენერგიად გარდაქმნას. რის შედეგადაც შედუღება ხორციელდება ლითონების გახურებითა და მათი შემდგომი დაწნეხით. ასეთია **ელექტროკონტაქტური** შედუღება.

ქ ი მ ი ურ-მ ე ქ ა ნ ი კ უ რ ი შედუღების ხერხი ქიმიური ენერგიის სითბურ ენერგიად გარდაქმნას ემყარება. ამ დროს ლითონები გახურების შედეგად მიჰყავთ პლასტიკურ მდგომარეობამდე, რის შემდეგაც ხდება მისი წნეხა. ამ ხერხს მიეკუთვნება ჟედვითი, აირწნეხითი შედუღება და სხვ. შედუღების ზონაში ლითონის მდგომარეობის მიხედვით გამოყოფენ წნევით და დ ნ ო ბ ი თ შ ე დ უ ღ ე ბ ი ს ხერხთა ჯგუფებს.

პირველ შემთხვევაში შედუღება წარმოებს მყარ მდგომარეობაში. მაგალითად, ლღობით კონტაქტური შედუღება, წერტილოვანი კონტაქტური შედუღება, ვაკუუმში დიფუზიური შედუღება და სხვა.

მეორე ხერხი გამოიყენება თხევად მდგომარეობაში მყოფი ლითონების შესადუღებლად. მაგალითად, ელექტრორკალური, აიროვანი, თერმიტული, ელექტროწიღური, ელექტროსხივური და პლაზმური შედუღება.

## § 1. 3. ცნება ლითონების შედუღების შესახებ

ცნებას „ლითონების შედუღებადობა" არ გააჩნია ზოგადი განმარტება. საერთოდ, არ არსებობს ლითონების შედუღებადობის გამოცდის ერთიანი სტანდარტული მეთოდები. მიუხედავად ამისა, შედუღებადობაში იგულისხმება ლითონების თვისებების ერთობლიობა და მათი შედუღების ხერხების თავისებურებანი, რომლებიც უზრუნველყოფენ ხარისხოვანი ნაკერის მიღებას. აბსოლუტურად შეუდუღებადი ფოლადები არ არსებობენ. ლითონთა ერთი ნაწილი დუღდება ძალზე ოლად შედუღების თითქმის ყველა ხერხის გამოყენებით და გვაძლევს მაღალხარისხოვან შენადუღ ნაკერს; მეორენი კი, თუმცა დუღდებიან შედუღების ზოგიერთი ხერხის გამოყენებით, მაინც საჭიროებენ სპეციალურ, უფრო რთულ ხერხებს, რომლებიც ხშირად შესწავლილნი არ არიან. ასეთ შემთხვევებში შეერთების ხარისხი დაბლა ეცემა. ამასთან დაკავშირებით ფოლადები პირობითად იყოფიან ჯგუფებად: კარგი, დამაკმაყოფილებელი, გარკვეული და ცუდი შედუღებადობის უნარის მიხედვით.

ძირითადი ლითონის იმ თვისებათა ერთობლიობას, რომლებიც განსაზღვრავენ თერმული ციკლისადმი მის მგრძნობიარობას და განაპირობებენ საიმედო ნაკერის წარმოქმნას, რაც აკმაყოფილებს ექსპლოატაციის პირობებში კონსტრუქციის სიმდგრადის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს, უწოდებენ ტ ე ქ ნ ო ლ ო გ ი უ რ შ ე დ უ ღ ე ბ ა დ ო ბ ა ს.

ტექნოლოგიური შედუღებადობა, ძირითადი ლითონის თვისებებთან ერთად, დამოკიდებულია ელექტროდისა და დადუღებული ლითონის შედგენილობაზე, შერჩეულ რეჟიმებსა და ხერხებზე, გამოყენებულ ფლუსებზე, დაფარვებსა ან დამცველ აირებზე, შენადუღი კონსტრუქციის კვანძებსა და ნაკეთობის ექსპლოატაციის პირობებზე.

ფოლადების კარგ შედუღებადობაში იგულისხმება ისეთი უდეფექტო ნაკერის მიღების შესაძლებლობა, რომელიც თავისი მექანიკური და ტექნოლოგიური თვისებებით უთანაბრდება ძირითად ლითონს. კერძოდ, შენადუღი შენაერთის ზონები მუშა ტემპერატურაზე უნდა ხასიათდებოდეს მყიფე მდგომარეობაში გადასვლის მიმართ ისეთი მდგრადობით, როგორიც გააჩნია ძირითად ლითონს.

თუ საქმე გვაქვს ისეთი მაღალლეგირებული ფოლადების შენადუღ კონსტრუქციებთან, რომელთაც მუშაობა უხდებათ აგრესიულ გარემოსთან კონტაქტში, მაშინ ყველა ზემოჩამოთვლილ თვისებასთან ერთად აუცილებელია რო-

გორც ნაკერი, ისე თერმული გავლენის ზონა ხასიათდებოდეს კოროზიული მდგრადობით.

კარგი და ცუდი შედუღებადობის მქონე ლითონები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან იმით, რომ ცუდი შედუღებადობის მქონე ლითონების შედუღება წარმოებს შედარებით უფრო რთული ტექნოლოგიით. მაგალითად, წინასწარი ან მიმდევრული გახურებით, შემდგომი თერმული დამუშავებით სპეციალური დამცავი აირების არეში ან ვაკუუმში, რასაც არ საჭიროებს კარგი შედუღებადობის უნარის მქონე ლითონები.

ლითონებისა და შენადნობების ტექნოლოგიური შედუღებადობა დამოკიდებულია არა მხოლოდ მათს თვისებებზე, არამედ კონსტრუქციის ზომებზე, მათს დანიშნულებაზე, ნაკერის მდებარეობასა და მუშაობის პირობებზე, ე. ი. შედუღებადობის შეფასების დროს გათვალისწინებული უნდა იქნეს მასალის კონსტრუქციისა და შედუღების ტექნოლოგიის მჭიდრო ურთიერთკავშირი.

რადგანაც შედუღებადობა განისაზღვრება მრავალი თვისების ერთობლიობით, ამიტომ ამჟამად არ არის შემუშავებული გამოცდის ისეთი ერთმნიშვნელოვანი მეთოდიკა, რომელიც მოგვცემდა შედუღებადობის კომპლექსურ მახასიათებლებს. ამდენად შედუღებადობის შეფასებისათვის ვამოიყენებთ გამოცდების სხვადასხვა მეთოდიკა, რომელთაგან თითოეული ემყარება ზემოჩამოთვლილ თვისებათაგან ერთ-ერთს. გამოცდის მეთოდების შერჩევა უნდა წარმოებდეს კონსტრუქციის დანიშნულების, ლითონების თვისებებისა და სხვა ფაქტორების გათვალისწინების საფუძველზე. შედუღებადობაზე გამოცდები შემდეგნაირად წარიმართება:

ა) შედუღების პროცესში შესაძლოა წარმოიქმნას პირობები ნაკერის ლითონსა და მის მიმდებარე ზონაში ცხელი ბზარების წარმოქმნისათვის. სწორედ ამიტომ აღნიშნული გამოცდის პირველ მიზანს წარმოადგენს ცხელი ბზარების მიმართ ლითონის მდგრადობის განსაზღვრა.

ბ) ნაკერის მიმდებარე ზონაში შედუღების თერმული ციკლის ზემოქმედების შედეგად მიმდინარეობს სტრუქტურული გარდაქმნები, რაც იწვევს ლითონის პლასტიკური თვისებების დაცემასა და ცივი ბზარების წარმოქმნას. ამასთან დაკავშირებით, შედუღებადობის გამოკვლევის მეორე საფეხურს წარმოადგენს ნაკერის მიმდებარე ზონის მდგრადობის განსაზღვრა ცივი ბზარების წარმოქმნის მიმართ.

გ) ლითონების შედუღებადობის გამოკვლევის მესამე საფეხურია როგორც ძირითადი, ასევე ნაკერსა და მის მიმდებარე ზონაში ლითონის მყიფე მდგომარეობაში გადასვლის მიმართ მდგრადობის განსაზღვრა.

დ) შედუღებადობის გამოკვლევის მეოთხე საფეხურს წარმოადგენს ნაკერის ლითონის, მისი მიმდებარე ზონისა და მთლიანად შენადნობი კონსტრუქციების ექსპლოატაციური მახასიათებლების შემოწმება. აქ იგულისხმება მექანიკური თვისებები სხვადასხვა ტემპერატურაზე, კოროზიამედეგობა, ცვეთამედეგობა და სხვა სპეციალური მახასიათებლები.

გამოცდების ყოველი ჯგუფისათვის შემუშავებულია მთელი რიგი მეთოდიკებისა, რომელთა შერჩევაც ხდება მასალის ამა თუ იმ თვისებების, შედუღების მეთოდის, კონსტრუქციის დანიშნულების და მუშაობის პირობებისა თუ სხვათა მიხედვით.

განვიხილოთ მოკლედ შედუღებადობის შეფასების ზოგიერთი ძირითადი მეთოდი:

**ცხელი ბზარებისადმი ნაკერის ლითონის მიდრეკილების განსაზღვრის მეთოდი.** ამისათვის გამოიყენება ტექნოლოგიური სინჯი, რომლის დროსაც წარმოებს T ასოს ფორმის ნიმუშების საკონტროლო ნაკერებით შედუღება. შედუღება ხდება აღებული მასალის შედგენილობისა და სისქის საფუძველზე შერჩეული მეთოდით ოპტიმალური რეჟიმების პირობებში. ბზარები გამოვლინდება ნაკერისა და ბზარის ზედაპირზე ვიზუალური დაკვირვებით. ამ მეთოდის საშუალებით შესაძლებელია მივიღოთ მხოლოდ ხარისხობრივი მახასიათებელი ცხელი ბზარებისადმი ნაკერის მიდრეკილების შესახებ.

გარდა ამისა, არსებობს რიგი მეთოდებისა, რომლებიც გვაძლევენ ცხელი ბზარების წარმოქმნისადმი ნაკერის მდგრადობის რაოდენობრივ განსაზღვრას. მაგალითად, ბაუმანის სახ. მოსკოვის უმაღლესი ტექნიკური სასწავლებლის (*MBTV*-ს) მეთოდი. ამ მეთოდის სრული აღწერა მოცემულია „ლითონების დნობით შედუღების ტექნოლოგიის“ კურსში.

**ცივი ბზარების მიმართ ნაკერის მიმდებარე ზონის მდგრადობის გამოკვლევის მეთოდი.** ამ დროს ხდება სხვადასხვა სიხისტით ჩამაგრებული ნიმუშების შედუღება ან დადუღება და ნაკერის მიმდებარე ზონის სხვადასხვა სიჩქარით გაცივება. გარდა ამისა, არსებობს აგრეთვე გამოკვლევის არაპირდაპირი მეთოდი, ე. წ. ნახშირბადის ეკვივალენტის მეთოდი.

**მყიფე მდგომარეობაში გადასვლისადმი ნაკერის მდგრადობის განმსაზღვრელი მეთოდი.** ცნობილია, რომ არსებობს ლითონის ბლანტი (პლასტიკური) ან მყიფე რღვევა. ორივე შემთხვევაში რღვევა მიმდინარეობს მარცვალზე. ლითონების პლასტიკური ანუ ბლანტი რღვევის პროცესს ახლავს ძლიერი პლასტიკური დეფორმაციები შიგა დატვირთვების ზემოქმედების შედეგად. პროცესი მიმდინარეობს დროის დიდ მონაკვეთში. ეს მეთოდი შესაძლოა გამოყენებულ იქნეს ორი მიმართულებით:

1. ცივტეხადობის ზღურბლის განსასაზღვრავად;
2. მყიფე მდგომარეობაში გადასვლის ტემპერატურის განსასაზღვრავად.

ნაკერის და მისი მიმდებარე ზონის ექსპლოატაციური მახასიათებლების შეფასების მეთოდები ითვალისწინებენ ლითონის სიმტკიცის, პლასტიკურობის, ფარდობითი გაფართოების, ფარდობითი შეკუმშვის, დარტყმითი სიბლანტისა და სხვა მექანიკური თვისებების გამოკვლევას და ა. შ.

თავი II

## ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები

ფიზიკური ქიმია არის მეცნიერება, რომელიც შეისწავლის ქიმიური ნაერთების მოლეკულების აღნაგობას, მათს ქიმიურ თვისებებსა და ქიმიური გარდაქმნის პროცესებს ნივთიერებების ფიზიკურ თვისებებთან ურთიერთკავშირში.

ქიმიური რეაქციის პროცესში მონაწილე ნივთიერებების ქიმიურ გარდაქმნებს შეისწავლის ორგანული ან არაორგანული ქიმია. მაგრამ ცნობილია, რომ ყოველი ქიმიური რეაქციის დროს ნივთიერებების გარდაქმნის გარდა ხდება სითბოს გამოყოფა ან შთანთქმა, რაც ფიზიკის და, კერძოდ, თერმოდინამიკის კვლევის საგანია. კანონებს კი, რომელიც საფუძვლად უდევს ქიმიური და ფიზიკური თბური პროცესების ურთიერთკავშირს, შეისწავლის ფ ი ზ ი კ უ რ ი ქ ი მ ი ა.

ქიმიური კვების წყაროებში (გალვანურ ელემენტებში, აკუმულატორებში და სხვა) მიმდინარე უმნიშვნელოვანესი პროცესები წარმოადგენენ ქიმიურ და ელექტრულ პროცესებს, რომელთაც, შესაბამისად, შეისწავლის *არაორგანული ქიმია და ფიზიკა*. მათი ურთიერთკავშირის შესწავლა, რაც მოგვცემს საშუალებას მთლიანად გავხსნათ გარკვეული კანონები, რომლებიც საფუძვლად უძევს გალვანური ელემენტების მოქმედებას, წარმოადგენს ფიზიკური ქიმიის სპეციალურ საგანს.

ფიზიკური ქიმია შეისწავლის აგრეთვე ისეთ მოვლენებს, რომლებიც გარკვეულ პირობებში ტიპიურად ფიზიკურნი არიან, მაგრამ ინტენსიურ განვითარებასთან ერთად ტიპიურად ქიმიური ხდებიან. ასეთია, მაგალითად, შიდამოლეკულური თბური მოძრაობა თავისი ძირითადი სახეებით (აირის ან ხსნარების მოლეკულების წინსვლითი მოძრაობა, მოლეკულებში ატომების რხევითი, მოლეკულების მთლიანი და ცალკეული ჯგუფების ბრუნვითი მოძრაობა და სხვ.).

მატერიის მოლეკულური, კერძოდ, მოლეკულური და სტატიკური ფორმების მოძრაობა წარმოადგენს ფიზიკის შესწავლის საგანს. მაგრამ შიდამოლეკულური რხევითი მოძრაობის ინტენსიურობის ზრდით გამოწვეული ქიმიური პროცესების წარმოქმნა ან მისი მკვეთრი ზრდა (მოლეკულების თერმული დისოციაცია), შიდამოლეკულური რხევითი მოძრაობისა და ქიმიური პროცესების ერთობლივი კავშირის კულევაც ფიზიკური ქიმიის შესწავლის საგანი და მისი სპეციფიკური ამოცანაა. ფიზიკური ქიმიის შესწავლის სფეროში შედის აგრეთვე მრავალი პროცესი, მოვლენა და თვისება, რომელთაც უჭირავთ შუალედური მდგომარეობა ფიზიკასა და ქიმიას შორის (მაგალითად, ხსნადობისა და ადსორბციის მოვლენები).

ყოველივე ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარეობს, რომ ფიზიკური ქიმია არის მეცნიერება, რომელიც შეისწავლის კავშირსა და ურთიერთგადასვლებს მატერიის მოძრაობის ქიმიურ ფორმასა და მოძრაობის ფორმებს შორის (რაც აქამდე წარმოადგენდა მხოლოდ ფიზიკის საგანს).

ფიზიკური ქიმიის შემადგენელი ნაწილებია: ქიმიური თერმოდინამიკა, ქიმიური კინეტიკა, მოძღვრება კატალიზზე, ხსნარებზე, ზედაპირულ მოვლენებსა და მოლეკულების აღნაგობაზე, აგრეთვე ელექტროქიმიაზე, ფოტოქიმიასა და სხვ.

ლითონების შედუღების პროცესში ფიზიკურ გარდაქმნებთან ერთად მიმდინარეობს ქიმიური რეაქციები, რომლებიც განსაზღვრავენ ნაკერის შედგენილობასა და ხარისხს, ე. ი. მაღალხარისხოვანი შენადუღი ნაკერის მიღების ერთ-ერთი მთავარი პირობაა ქიმიური რეაქციის სწორად წარმართვა, რომლის მიღწევა მხოლოდ თერმოდინამიკის კანონებზე დაყრდნობით შეიძლება. თუ გვეცოდინება თერმოდინამიკის კანონები, შეგვეძლება წინასწარ განვსაზღვროთ ქიმიური რეაქციების მიმართულება და მათი მიმდინარეობა მოცემულ პირობებში.

## § 11. 1. თერმოდინამიკის პირველი კანონი

თერმოდინამიკის პირველი კანონი წარმოადგენს ნივთიერებისა და ენერგიის მუდმივობის კანონის შედეგს, რომლის ფორმულირება პირველად *ლომონოსოვმა* მოგვცა *ჰესის* (1836 წ.), *ჯოულის* (1840 წ.), *მაიერისა* (1842 წ.) და *ჰელმჰოლცის* (1847 წ.) მუშაობის შედეგთა შესწავლის საფუძველზე 1845—46 წლებში.

„ბუნებაში ენერგია არ ისპობა და ახლად არ წარმოიქმნება, არამედ ერთი სახეობიდან მეორეში გადადის. ამგვარად, თუ რომელიმე პროცესში ერთი სახის

ენერგია ქრება, მაშინ მის ნაცვლად წარმოიქმნება სხვა სახის მისივე ეკვივალენტური რაოდენობის ენერგია", —წერდა ჰელმჰოლცი.

იმისათვის, რომ გავერკვეთ პირველი კანონის მათემატიკურ ფორმულირებასა და მისგან გამომდინარე შედეგებში, პირველ რიგში უნდა გავეცნოთ ისეთ თერმოდინამიკურ ცნებას, როგორიცაა შ ი გ ა ე ნ ე რ გ ი ა.

შ ი გ ა ეწოდება ისეთ ენერგიას, რომელიც ფარულადაა მოცემული ყოველ სხეულში და წარმოადგენს ამ სხეულის მოლეკულების, ატომებისა და მათი შემადგენელი ნაწილების მოძრაობის შედეგს.

შიგა ენერგიის მთლიანი მარაგი შედგება ნივთიერების ყოველი ელემენტარული ნაწილის წრინსვლითი, რხევითი და ბრუნვითი მოძრაობის შიგა ენერგიათა ჯამისაგან.

შიგა ენერგიის რაოდენობა დამოკიდებულია სხეულის მასაზე, მის ბუნებასა და მდგომარეობაზე, ე. ი. იმ პირობებზე, რომელშიც იმყოფება ეს სხეული; ამასთან, სხეულის მოცულობაზე ($V$), წნევაზე, რომელსაც განიცდის ($P$), და ტემპერატურაზე ($T$).

ეს სამი ცვლადი პარამეტრი განსაზღვრავს ერთგვარად სხეულის თერმოდინამიკურ მდგომარეობას და ცოტა თუ ბევრად იცვლება ყოველი ქიმიურ-ფიზიკური პროცესის დროს.

ამგვარად, შიგა ენერგია, როგორც ფუნქცია, ასე შეიძლება გამოვსახოთ:

$$U = f(V, P, T). \qquad (II.1)$$

შიგა ენერგია დამოკიდებულია აგრეთვე აღებული ნივთიერების რაოდენობაზე. ამიტომ შემდგომისათვის უნდა მივიჩნიოთ, რომ ყოველივე ეს შეფარდებულია 1 მოლ ნივთიერებასთან.

მისი განზომილების ერთეულად მიღებულია თბერი ერთეულების შეფარდება 1 მოლ ნივთიერებასთან: კალ/მოლი ან კკალ/მოლი (СИ სისტემის მიხედვით, ჯოული/მოლი ან კჯოული/მოლი).

სხეულის ან სისტემის მდგომარეობის შეცვლა, შესაბამისად, იწვევს მათი შიგა ენერგიის ცვლილებას. მაგალითად, თუ საწყის მდგომარეობაში შიგა ენერგია იყო $U_1$, ხოლო საბოლოო მდგომარეობაში $U_2$, მაშინ შ ი გ ა ე ნ ე რ გ ი ი ს ც ვ ლ ი ლ ე ბ ა ა ს ე გ ა მ ო ი ს ა ხ ე ბ ა $\Delta U = U_2 - U_1$.

წარმოვიდგინოთ, რომ სისტემის 1-ლი მდგომარეობიდან მე-2-ში გადასვლისას შიგა ენერგიის ცვლილება იყო $\Delta U'$, ხოლო უკუგადასვლისას (მე-2-დან 1-ში) $-\Delta U''$. სხვანაირად რომ ვთქვათ, ამ შემთხვევაში გვარგავთ შინაგან ენერგიას $\Delta U' - \Delta U''$, რომელიც იზოლირებულობის გამო არაფრით არ კომპენსირდება. მიუხედავად ამისა, ეს სხვაობა შეუძლებელია, რადგან ეწინააღმდეგება ენერგიის მუდმივობის კანონს.

ამგვარად, ს ი ს ტ ე მ ი ს შ ი გ ა ე ნ ე რ გ ი ი ს ც ვ ლ ი ლ ე ბ ა ყ ო ვ ე ლ ი პ რ ო ც ე ს ი ს დ რ ო ს დ ა მ ო კ ი დ ე ბ უ ლ ი ა მ ი ს ს ა წ ყ ი ს ს ა ბ ო ლ ო ო მ დ გ ო მ ა რ ე ო ბ ა ზ ე დ ა ა რ ა ს ი ს ტ ე მ ი ს გ ა დ ა ს ვ ლ ი ს გ ზ ა ზ ე. ეს განსაზღვრა არის თერმოდინამიკის პირველი კანონის კიდევ ერთი ფორმულირება. აქედან გამომდინარეობს, რომ ყოველ მდგომარეობას შეესაბამება შიგა ენერგიის გარკვეული სიდიდე, რომელიც დამოკიდებული არ არის იმაზე, თუ რა გზითაა მიღწეული ეს მდგომარეობა. ამდენად, შეიძლება ამ დებულების სხვაგვარი ფორმულირებაც: შ ი გ ა ე ნ ე რ გ ი ა ა რ ი ს მ დ გ ო მ ა რ ე ო ბ ი ს ე რ თ მ ნ ი შ ვ ნ ე ლ ო ვ ა ნ ი ფ უ ნ ქ ც ი ა.

განვიხილოთ თერმოდინამიკის პირველი კანონის მათემატიკური გამოსახულება. ამისათვის განვიხილოთ ფიზიკურ-ქიმიური იზოლირებული სისტემა, რომელ-

შიც არ წარმოებს გარემოსთან ენერგეტიკული გადაცვლა. ასეთი სისტემის შიგნით მიმდინარეობს ისეთი პროცესები, რომლებსაც თან ახლავს სხვადასხვა ენერგიის ურთიერთგარდაქმნა მკაცრად განსაზღვრული ეკვივალენტური შეფარდებით.

რადგან ამ სისტემის ენერგიის საერთო მარაგი მუდმივი სიდიდეა ($U=\text{const}$), ამიტომ $dU=0$.

შიგა ენერგიის ცვლილება შეიძლება მოხდეს გარემომცველი არიდან სითბოს გარკვეული რაოდენობის მიღებით ან გაცემით. პირველ შემთხვევაში შიგა ენერგიის მარაგი იზრდება, ხოლო მეორეში —მცირდება.

სისტემის შიგა ენერგიის მარაგი შეიძლება იცვლებოდეს სისტემის მიერ შესრულებული მუშაობის ან გარე ძალების ზემოქმედების შედეგად.

იმ შემთხვევაში, თუ სისტემა ასრულებს მუშაობას გარე ძალების საწინააღმდეგოდ, მისი შიგა ენერგია მცირდება; თუ მუშაობა სრულდება სისტემაზე გარე ძალების ზემოქმედებით—მისი შიგა ენერგია იზრდება.

სისტემის მიერ გარედან შეძენილ სითბოს თერმოდინამიკაში დადებითად თვლიან ($Q>0$), ხოლო სისტემის მიერ გაცემულ სითბოს—უარყოფითად ($Q<0$). თვით სისტემის მიერ შესრულებული მუშაობა (გაფართოების მუშაობა) ითვლება დადებითად ($A>0$), ხოლო გარე ძალების მოქმედებით შესრულებული მუშაობა (კუმშვის მუშაობა)—უარყოფითად ($A<0$). ამასთან დაკვირვებით, შიგა ენერგიის ცვლილება იქნება დადებითი, თუ პროცესს ახლავს შინაგანი ენერგიის მატება და, პირიქით. ამგვარად, თერმოდინამიკის პირველი კანონი შეიძლება გამოისახოს შემდეგი განტოლებით

$$dQ=dU+dA, \qquad (II.\ 2)$$

სადაც $dQ$ არის სისტემის მიერ შთანთქმული სითბო;

$dU=U_2-U_1$—შიგა ენერგიის მატება;

$dA$—სისტემის მიერ შესრულებული მუშაობა.

ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ სისტემის მიერ შთანთქმული სითბო იხარჯება სისტემის შიგა ენერგიის ზრდასა და შიგა მუშაობის ანუ გაფართოების შესასრულებლად.

თუ განვიხილავთ არა დიფერენციულ მცირეს, არამედ საბოლოო სითბოს, შიგა ენერგიისა და მუშაობის რაოდენობას, მაშინ (II, 2) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს: $Q=U+A$.

რადგან მთლიანი დიფერენციალის თვისება აქვს მხოლოდ შიგა ენერგიის დიფერენციალს, ხოლო სითბო და მუშაობა დამოკიდებულია გადასვლის გზაზე და მათი დიფერენციალები არ წარმოადგენენ მთლიანს, თერმოდინამიკის პირველი კანონი დიფერენციალურ ფორმაში ხშირად იღებს ასეთ სახეს: $dQ=dU+\delta A$.

ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს მნიშვნელოვანი ხასიათის დასკვნები. მაგალითად, ისეთ შემთხვევაში, როდესაც $U=\text{const}$ ან $\Delta U=0$, მაშინ $Q=A$, ე. ი. ადგილი აქვს იზოთერმულ პროცესს, რომლის დროსაც, სისტემაზე გამიზნული სითბო მთლიანად მუშაობის შესრულებაზე იხარჯება, ხოლო მუშაობა, რომელიც სისტემაზე იხარჯება, მთლიანად სითბოდ გარდაიქმნება და გამოიყოფა სისტემის მიერ.

როდესაც $Q=0$, ადგილი აქვს ადიაბატურ პროცესს, ე. ი. სითბოს გადაუცემლობის დროს გაფართოების მუშაობა სისტემის შიგა ენერგიის ხარჯზე წარმოებს ($-\Delta U=A$).

გარდა ამისა, როცა $A=0$, მთელი სითბო იხარჯება სისტემის შიგა ენერგიის ზრდაზე და ადგილი აქვს იზოქორულ პროცესს ($Q=\Delta U$).

სითბოს განზომილების ერთეულსა და მექანიკური განზომილების ერთეულებს შორის კავშირის დამყარება შეიძლება პროპორციულობის კოეფიციენტით, რომელიც ყველა სახის პროცესისათვის ერთი და იგივე სიდიდეა.

სითბოს მექანიკური ეკვივალენტია 1 კალ = 0,427 კგმ, ხოლო მისი შებრუნებული სიდიდე მუშაობის თერმული ეკვივალენტია $1\ \text{კგმ} = \frac{1}{0{,}427}\ \text{კალ} = 2{,}34\ \text{კალ}$.

სხვადასხვა სახის ენერგიის ეკვივალენტების ექსპერიმენტული განსაზღვრის არსი შემდეგია: რომელიმე ხერხის მეშვეობით იხარჯება ენერგიის (მექანიკური, ელექტრული და ა. შ.) გარკვეული რაოდენობა და წარმოებს ამ დროს გამოყოფილი სხვა სახის ენერგიის (მაგ. თბურის) ზუსტი განსაზღვრა. ამის შედეგად მიღებულია გადასაყვანი კოეფიციენტები სხვადასხვა განზომილების ერთეულებისათვის. II. 1 ცხრილში წარმოდგენილია ენერგიის სხვადასხვა ერთეულის ეკვივალენტები.

ცხრილი II. 1

ენერგიის სხვადასხვა ერთეულის ეკვივალენტები

| ენერგიის განზომილების ერთეული | ერგი | კალ | ლ·ატ | კგმ |
|---|---|---|---|---|
| 1 ერგი . . . . . | 1 | $2{,}39 \cdot 10^{-8}$ | $9{,}87 \cdot 10^{-10}$ | $0{,}198 \cdot 10^{-8}$ |
| 1 კალ . . . . . | $4{,}184 \cdot 10^{7}$ | 1 | 0,04129 | 0,42684 |
| 1 ლ·ატ . . . . . | $1{,}0133 \cdot 10^{9}$ | 24,218 | 1 | 10,383 |
| 1 კგმ . . . . . | $9{,}81 \cdot 10^{7}$ | 2,3438 | 0,09678 | 1 |

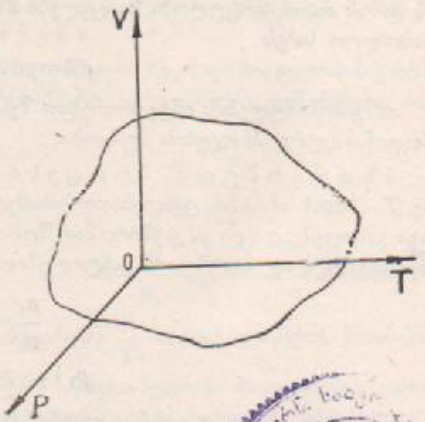
შენიშვნა: 1 კკალ = $1 \cdot 10^{3}$ კალ, 1 ლ·ატ = $1 \cdot 10^{3}$ სმ³ · ატ; 1 ჯოული = $1 \cdot 10^{7}$ ერგი.

## § II.2. თერმოდინამიკური პროცესები

სისტემის მდგომარეობა ყველა მომენტში განისაზღვრება მისი თვისებების ერთობლივი ჯამითა და თითოეული მათგანის ცვლილებით, რომელიც, თავის მხრივ იწვევს ყველა დანარჩენის თვისებათა ცვლას. მაგალითად, წნევის ცვლილება იწვევს ტემპერატურის, მოცულობისა და სხვა თვისებების ცვლილებას.

თუ შემოვიფარგლებით სისტემის წნევის, მოცულობისა და ტემპერატურის ცვლილებით, მხედველობაში არ მივიღებთ მის ელექტრულ და მაგნიტურ თვისებებს და დავუშვებთ სისტემის უძრაობას, მაშინ ასეთი სისტემების მდგომარეობა განისაზღვრება სამი სიდიდით: ა) წნევით $p$, რომელსაც იგი განიცდის, ბ) დაკავებული მოცულობით $V$ და გ) ტემპერატურით—$T$. ეს სიდიდეები ფუნქციონალური კავშირით ასე გამოისახება

$$f(p, V, T) = 0 \qquad (II, 4)$$




ნახ. II.1. თერმოდინამიკური სისტემა რისთვისაც [illegible] თი გამოსახულება.

და ეწოდება მდგომარეობის განტოლება. იგი გარკვეული ზედაპირის განტოლებას წარმოადგენს სამკოორდინატიან სისტემაში: $p$, $V$ და $T$ (ნახ. II,1). ამ ზედაპირს თერმოდინამიკური ზედაპირი ეწოდება.

სისტემის ყოველგვარი მდგომარეობა აისახება რომელიმე წარმოსახვითი წერტილით, რომელიც მდებარეობს თერმოდინამიკურ ზედაპირზე. სისტემის მდგომარეობის ცვლილება იწვევს ამ წარმოსახვითი წერტილის გადაადგილებას თერმოდინამიკურ ზედაპირზე.

## § II.3. თერმოდინამიკის პირველი კანონის გამოყენება მარტივი პროცესებისათვის

მარტივი პროცესებისათვის თერმოდინამიკის პირველი კანონის გამოყენების განხილვისას უნდა შემოვიფარგლოთ იმ განტოლების განხილვით, რომელიც გამოსახავს ეგრეთ წოდებული იდეალური აირის მდგომარეობას, რაც უწესრიგოდ მოძრავი ატომების ან მოლეკულების ერთობლიობით და მათი მხოლოდ ხისტი დარტყმებით ხორციელდება.

განვიხილოთ თერმოდინამიკის პირველი კანონის გამოყენების ზოგიერთი შემთხვევა იმ პროცესების მიმართ, რომლებიც მიმდინარეობენ მუდმივი ტემპერატურის მოცულობისა და წნევის შემთხვევაში. ამ მიზნით თერმოდინამიკაში გამოიყენება ეგრეთ წოდებული „დგუშიანი ცილინდრის“ თვალსაჩინო მოდელი. წარმოვიდგინოთ, ასეთი ცილინდრი ავსებულია იდეალური აირით $p$ წნევის ქვეშ; დგუშის ზედაპირული ფართობია $S$.

ძალის სიდიდე, რომელიც ცდილობს ზევით გადაადგილოს დგუში, ასე გამოისახება

$$F = pS. \tag{II. 5}$$

თუ ამ შემთხვევაში დგუში აიწევს $dx$ სიმაღლეზე, მაშინ შესრულებული ელემენტარული მუშაობა იქნება

$$dA = Fdx = p\,Sdx. \tag{II. 6}$$

ამ დროს აირის მოცულობა შეიცვლება $dV = Sdx$. განტოლება კი (II, 6) მიიღებს საბოლოო სახეს

$$dA = pdV. \tag{II. 7}$$

ამ გამოსახულების ინტეგრირებით შესაძლოა გამოვითვალოთ სხვადასხვა თერმოდინამიკური პროცესის მუშაობა.

**იზოთერმული პროცესი** მიმდინარეობს მუდმივ ტემპერატურაზე $T = \text{const}$. ამასთან, ცვალებადი პარამეტრების წნევა და მოცულობა ერთმანეთზეა გამოდებული და ეს კავშირი მათ შორის რ. ბოილისა და ბ. მარიოტის მიერ ექსპერიმენტულად მიღებული განტოლებით გადმოიცემა

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \ldots \tag{II. 8}$$

ამრიგად, **იზოთერმული პროცესის დროს აირის მოცემული მასის მოცულობა წნევის უკუპროპორციულია.**

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ აირის სიმკვრივე არის მოცულობის შებრუნებული სიდიდე

$$d=\frac{1}{V}, \qquad \text{(II. 9)}$$

მაშინ აღნიშნული შეფარდება, რომელიც ცნობილია ბოილ-მარიოტის კანონით, შეიძლება ასე გამოითქვას: აირის სიმკვრივე მუდმივი ტემპერატურის დროს მისი წნევის პროპორციულია. იზოთერმის გრაფიკული გამოსახულება მოცემულია II, 2 ნახაზზე. იდეალური აირისათვის $dU=0$ და $dA=pdV$. თუ მივიღებთ მხედველობაში, რომ $p=\frac{RT}{V}$, მაშინ

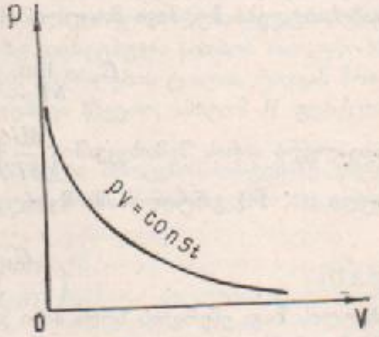
$$dA=RT\frac{dV}{V}, \qquad \text{(II. 10)}$$

საიდანაც

$$A=RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=RT\ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad \text{(II. 11)}$$

თუ (II, 6) განტოლებას მივიღებთ მხედველობაში, მაშინ

$$A=RT\ln\frac{p_1}{p_2}. \qquad \text{(II. 12)}$$



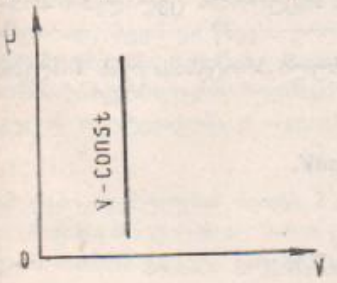
ნახ. II. 2. იზოთერმის გრაფიკული გამოსახულება.

რადგან ჯოულის ცნების თანახმად, იდეალური აირის შიგა ენერგია მუდმივი ტემპერატურის დროს უცვლელი რჩება, თერმოდინამიკის პირველი კანონი (იმ შემთხვევისათვის, როცა $T=\text{const}$ და $\Delta U=0$) მიიღებს ასეთ სახეს

$$dQ=dA, \qquad \text{(II. 13)}$$

ანუ იზოთერმულ პროცესში სისტემაზე მიყვანილი მთელი სითბოს რაოდენობა მთლიანად გაფართოების მუშაობად გარდაიქმნება.

იზოქორული პროცესი მიმდინარეობს მუდმივი მოცულობის დროს. ცვლადი პარამეტრები—წნევა და ტემპერატურა—ურთიერთს უკავშირდება, რაც გამოისახება შარლის კანონით:



ნახ. II. 3. იზოქორის გრაფიკული გამოსახულება.

$$\frac{p_1}{p_2}=\frac{T_1}{T_2},$$

ან

$$\frac{p_1}{p_1}=\frac{p_2}{T_2}=\ldots. \qquad \text{(II. 14)}$$

ამგვარად, $\frac{p}{T}=\text{const}$ და აირის მასის მოცემული წნევა მუდმივი მოცულობის დროს აბსოლუტური ტემპერატურის პროპორციულია. გრაფიკულად იზოქორის ცვლილება გამოსახულია II, 3 ნახაზზე.

ამ პროცესის დროს $V=\text{const}$ და $dV=0$. ამიტომ

$$dA=pdV=0. \tag{II. 15}$$

ამდენად, თერმოდინამიკის პირველი კანონი (II, 3) მიიღებს შემდეგ სახეს

$$dQ_V=dU, \tag{II. 16}$$

ან

$$Q_V=U_2-U_1=\Delta U, \tag{II. 17}$$

ე. ი. იზოქორული პროცესის დროს სისტემაზე მიყვანილი მთელი სითბო მთლიანად სისტემის შიგა ენერგიის ზრდაზე იხარჯება, ან პირიქით, შინაგანი ენერგიის კლება მთლიანად გარდაიქმნება სითბოდ. ამ განმარტების მიხედვით, თბოტევადობის გამოსახულება მუდმივი მოცულობის დროს ასეთია:

$$C_V=\lim_{\Delta T\to 0}\frac{dQ_V}{\Delta T}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{II.18}$$

იდეალური აირის შემთხვევაში $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=0$. ამიტომ კერძო წარმოებული (II, 18) განტოლებაში შეიძლება შეცვალოთ მთელით

$$C_V=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V. \tag{II.19}$$

სხეულის შიგა ენერგიის ზრდა მისი გახურებით $T_1$-დან $T_2$ ტემპერატურამდე განისაზღვრება ინტეგრალის სიდიდით:

$$U_2-U_1=\int_{T_1}^{T_2}C_V\,dT. \tag{II.20}$$

ინტეგრალის რიცხობრივი მნიშვნელობის მოსანახად აუცილებელია $C_V=f(T)$ ფუნქციონალური დამოკიდებულების ცოდნა.

იზობარული პროცესი მიმდინარეობს მუდმივი წნევის დროს ($p=\text{const}$). ამ შემთხვევაში მუშაობა არ არის ნულის ტოლი. ამიტომ

$$A=\int_{V_1}^{V_2}p\,dV=p\,(V_2-V_1), \tag{II.21}$$

ანუ ამ პროცესში შესრულებული მუშაობა აირის მოცულობის ცვლილების პროპორციულია.

(II, 3) და (II, 21) განტოლებებიდან იზობარული პროცესისათვის მიიღება შემდეგი გამოსახულება

$$\int_{Q_{p(1)}}^{Q_{p(2)}}\partial Q_p=\int_{U_1}^{U_2}dU+\int_{V_1}^{V_2}pdV,$$

საიდაც

$$Q_p=(U_2-U_1)+p\,(V_2-V_1),$$

ან

$$Q_p=(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1). \tag{II. 22}$$

ამგვარად, სისტემაზე მიყვანილი სითბო მუდმივი წნევის დროს მთლიანად იხარჯება რომელიღაც $U+pV$ ფუნქციის ნამატზე, რომელსაც თ ო შ ე მ ც ვ ე ლ ო ბ ა ანუ ე ნ ტ ა ლ პ ი ა ეწოდება და აღინიშნება $H$-ით, ე. ი. $H=U+pV$. ენტალპია, როგორც შიგა ენერგია, წარმოადგენს მდგომარეობის ფუნქციას. მისი ცვლილება დამოკიდებული არ არის პროცესის წარმართვის გზაზე, რადგან $p$ და $V$ განისაზღვრება მხოლოდ დასაწყისისა და საბოლოო მდგომარეობის მიხედვით. ამგვარად,

$$dQ_p=dH \tag{II.23}$$

და

$$Q_p=H_2-H_1=\Delta H. \tag{II.24}$$

(II, 16) და (II, 24) განტოლებებიდან ჩანს, რომ ორ კერძო შემთხვევაში (მუდმივი მოცულობის ან წნევის დროს) სისტემაზე გადაცემული სითბოს რაოდენობა მდგომარეობის ფუნქციების $U$ ან $H$ სიდიდის ცვლილების ტოლია, რადგან მრავალი რეალური პროცესი მიმდინარეობს მუდმივი წნევით, ამიტომ $H$ ფუნქცია უფრო ხშირად იხმარება, ვიდრე $U$ ფუნქცია.

ენტალპიის ცვლილება ხასიათდება იზობარული პროცესის სისტემაზე გადაცემული სითბოს რაოდენობით. აქიტომ თბოტევადობა ამ შემთხვევაში ასე გამოისახება

$$C_p=\lim_{\Delta T\to 0}\frac{\partial Q_p}{\Delta T}=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \tag{II.25}$$

იდეალური აირის შემთხვევაში

$$C_p=\left(\frac{dH}{dT}\right)_p. \tag{II.26}$$

(II, 19) და (II, 26) განტოლებები $C_p$ და $C_v$ შორის სხვაობის გამოსახვის საშუალებას გვაძლევენ. მივიღებთ რა მხედველობაში, რომ $H=U+pV$, მაშინ

$$C_p=\frac{dH}{dT}=\frac{d(U+pV)}{dT}=\frac{dU}{dT}+p\frac{d}{dT}\left(\frac{RT}{p}\right), \tag{II.27}$$

ანუ

$$C_p=\frac{dU}{dT}+R \tag{II.28}$$

და

$$C_p=C_v+R. \tag{II.29}$$

ამგვარად, მუდმივი წნევის დროს 1 მოლი იდეალური აირის თბოტევადობა მეტია მუდმივ მოცულობაზე $R$-ით, რომელიც ტოლია 1,387 კალ-ისა. $R$-ს ეწოდება აირის უნივერსალური მუდმივა.* ეს ის სიდიდეა, რომელზედაც იშლება მოლეკულის თბოტევადობა $p=\text{const}\ (C_p)$ და $V=\text{const}\ (C_v)$,

$$C_p-C_v=R. \tag{II.30}$$

ამ დამოკიდებულებამ მიიღო მ ა ი ე რ ი ს გ ა ნ ტ ო ლ ე ბ ი ს სახელწოდება. ა დ ი ა ბ ა ტ უ რ ი პ რ ო ც ე ს ი ს ა თ ვ ი ს დამახასიათებელია ყოველგვარი სითბოს გაცვლა გარემომცველ არესთან ($\delta Q=0$). ამ პროცესის გამომსახ-

* ნორმალური პირობების შემთხვევაში (0° და 760 მმ ვერცხლისწყლის სვეტისა) ერთი მოლი იდეალური აირის მოცულობა $V_0=22,415$ ლ. ერთ მოლში შემავალი მოლეკულების რიცხვი (უწოდება ავოგადროს მუდმივა) $N_0=6,023\cdot 10^{23}$.

ველი მრუდის ყველა წერტილი მდებარეობს $pV=RT$ ზედაპირზე, მაგრამ ისინი არ ხდებიან სიბრტყეების გადაკვეთაზე და პარალელურია რომელიმე კოორდინატის სიბრტყისა, რადგან არც ერთი პარამეტრი არ ინარჩუნებს მუდმივ სიდიდეს.

ამ პროცესისათვის თერმოდინამიკის პირველი კანონი შემდეგნაირად გამოისახება

$$dU+dA=O. \tag{II.31}$$

იდეალური აირის მუშაობა, რომლისთვისაც $\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=C_V$,

$$dA=-dU=-C_V dT, \tag{II.32}$$

საიდანაც

$$A=-\int_{T_1}^{T_2} C_V dT=-C_V(T_2-T_1). \tag{II.33}$$

ამ განტოლების თანახმად, ადიაბატური პროცესის მუშაობა პროპორციულია აირის ტემპერატურისა და თბოტევადობის ცვლილებისა მუდმივი მოცულობის დროს.

ყოველივე ეს საშუალებას გვაძლევს გამოვიტანოთ დასკვნა, რომ აირის ადიაბატური გაფართოების დროს მუშაობა აღწევს მაქსიმალურ სიდიდეს ან, სხვაგვარად, ტემპერატურის ერთნაირი მკვეთრი დაქვეითებისას მუშაობა იმდენად მეტია, რამდენადაც მაღალია აირის თბოტევადობა.

## § II.4. თბოტევადობა და ენტალპია

თბოტევადობა თერმოდინამიკის ერთ-ერთი მთავარი შემადგენელი ნაწილია. ექსპერიმენტულად იგი განისაზღვრება იმ სითბოს ($Q$) რაოდენობით, რომელსაც შთანთქავს 1 გ ან 1 მოლი ნივთიერება ამა თუ იმ პირობებში $\Delta t=t_2-t_1$ ტემპერატურაზე. ე. ი.

$$C=\frac{dQ}{dT}=\frac{dQ}{dt}.$$

სხვანაირად, — თბოტევადობის არსი შეიძლება წარმოდგენილ იქნეს სითბოს იმ რაოდენობით, რომელიც აუცილებელია გადავცეთ სხეულს მისი ტემპერატურის ასაწევად მცირე სიდიდის დიფერენციალით. მას ჭეშმარიტი თბოტევადობა ეწოდება.

ხშირად იხმარება გამოთქმები: საშუალო იზობარული და იზოქორული თბოტევადობები, რომლებიც შემდეგი ტოლობებით გამოისახებიან:

$$\bar{C}_p=\frac{Q_p}{t_2-t_1};\quad \bar{C}_V=\frac{Q_V}{t_2-t_1}. \tag{II.34}$$

ჭეშმარიტი და საშუალო თბოტევადობები ერთმანეთთან დაკავშირებულია შემდეგი განტოლებით:

$$\bar{C}_p=\left(\frac{\delta Q}{\partial t}\right)_p=\lim \bar{C}_p-\lim_{t_2\to t_1}\frac{Q_p}{t_2-t_1}. \tag{II.35}$$

ჭეშმარიტი თბოტევადობები გამოიანგარიშება საშუალო თბოტევადობებით.

აშკარაა, რომ საშუალო თბოტევადობა ტოლია სითბოს რაოდენობისა, რომელიც საჭიროა სხეულის 1°C-ით გათბობისათვის ($t_2$ და $t_1$ სხეულის ბოლო და საწყისი ტემპერატურებია). თუ $t_1 = 0°C$ და $t_2$ იღებს $t$-ს სიდიდეს, მაშინ ზოგადი სახით საშუალო თბოტევადობის (II. 34) განტოლებები შეიძლება ასე დაიწეროს:

$$\overline{C} = \frac{Q}{t}. \qquad \text{(II.36)}$$

იმის მიხედვით, თუ რომელ ნივთიერებას ეკუთვნის განსახილველი თბოტევადობა, განასხვავებენ ხ ვ ე დ რ ი თ ს (1 გ-ზე), ა ტ ო მ უ რ ს (1გ-ატომი) და მ ო ლ ე კ უ ლ უ რ ს (1 მოლ ნივთიერებაზე). ხვედრითი თბოტევადობის განზომილებაა კალ/გ. გრად; ატომურის—კალ/გ. ატომ. გრად. და მოლეკულურის——კალ/მოლ. გრად.

თბოტევადობების ცვლილება ტემპერატურის დიდ ინტერვალში ჩვეულებრივ გამოისახება ემპირიული ხარისხობრივი რიგით

$$C_p = a + bT + eT^2 + \ldots \qquad \text{(II.37)}$$

ან

$$C_p = a + bt + et^2 + \ldots$$

ჭეშმარიტი თბოტევადობის $C_p = f(T)$ მოსანახად გამოიყენება ფარდობა

$$Q = \int_0^t C_p dt = C_p t = (a_1 + b_1 t + e_1 t^2 + \ldots)t = at + b_1 t^2 + e_1 t^3 + \ldots\ldots \qquad \text{(II.38)}$$

თუ ამ ფარდობას გავადიფერენციალებთ $t$-თი, მივიღებთ:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_p = C_p = a_1 + 2b_1 t + 3e_1 t^2 + \ldots. \qquad \text{(II.39)}$$

თუ გვინდა ბოლო ფარდობა გადავიყვანოთ აბსოლუტურ ტემპერატურაზე, მაშინ უნდა ჩავსვათ $t = T - 273{,}15$ მნიშვნელობა:

$$C_p = a_1 + 2b_1 T - 2b_1 \cdot 273{,}15 + 3e_1 T^2 - 3e_1 \cdot 273{,}15^2 + \ldots \qquad \text{(II.40)}$$

თუ შევკრებთ თავისუფალ წევრებს, მივიღებთ (II, 37) ტიპის განტოლებას, იმ პროცესისათვის, რომლის დროსაც სრულდება მხოლოდ გაფართოების მუშაობა, თერმოდინამიკის პირველი კანონი მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1), \qquad \text{(II.41)}$$

თუ პროცესი მიმდინარეობს მუდმივი წნევის დროს, მაშინ ინტეგრირებით მივიღებთ

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1), \qquad \text{(II.42)}$$

თუ ვითვალისწინებთ თერმოქიმიურ აღნიშვნებს, მაშინ:

$$\overline{Q}_p = -Q_p = -(U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1), \qquad \text{(II.43)}$$

ან

$$\overline{Q}_p = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) = -(H_2 - H_1) = -\Delta H. \qquad \text{(II.44)}$$

რადგან $p$ და $V$ მდგომარეობის პარამეტრებია, ხოლო $U$ — მდგომარეობის ფუნქცია, ამიტომ ჯამი $U + pV$ აგრეთვე მდგომარეობის ფუნქციას წარმოადგენს და მისი ცვლილება დამოკიდებულია არა პროცესის გზაზე, არამედ პროცესის სა-

წყის და საბოლოო მდგომარეობებზე. ამ ფუნქციას, როგორც ზემოთაც აღვნიშნეთ, ენტალპია ეწოდება; ე. ი.

$$H=U+pV. \tag{II.45}$$

(II,43) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ მუდმივი წნევის დროს შთანთქმული სითბო ტოლია ენტალპიის ნამატისა ($\Delta H$) და დამოკიდებული არ არის პროცესის მიმდინარეობის გზაზე, ან, სხვანაირად,—მუდმივი წნევის დროს ქიმიური რეაქციის თბური ეფექტი ($\overline{Q}_p$ ან $-Q_p$) ტოლია ენტალპიის ($-\Delta H$) შემცირებისა დიდი ენტალპიის ($H_1$) მდგომარეობიდან მცირე ენტალპიის ($H_2$) მდგომარეობაში გადასვლის დროს

$$\overline{Q}_p=-Q_p=-(H_2-H_1)=-\Delta H. \tag{II.46}$$

თუ (II, 43) განტოლებაში ჩავსვამთ აღნიშვნებს $-(U_2-U_1)=\overline{Q}_V$ და $\Delta V=V_2-V_1$, მივიღებთ:

$$\overline{Q}_p=\overline{Q}_V-p\Delta V. \tag{II.47}$$

$\Delta V$ სიდიდე წარმოადგენს მოცულობის ნამატს.

რეაქციაში შემავალი მოლების რაოდენობა იზრდება $\Delta n=n_2-n_1$ სიდიდით. მენდელეევ-კლაპეირონის განტოლების თანახმად,

$$p\Delta V=\Delta nRT \tag{II.48}$$

ან

$$\overline{Q}_p=\overline{Q}_V-\Delta nRT, \tag{II.49}$$

ანდა გამოვსახოთ თერმოდინამიკური აღნიშვნებით $\Delta U$ და $\Delta H$-ით:

$$\Delta H=\Delta U+\Delta nRT. \tag{II.50}$$

ამგვარად, თბური ეფექტი მუდმივი წნევის დროს ($\overline{Q}_p$) განსხვავდება მუდმივი მოცულობის დროს თბური ეფექტისაგან ($\overline{Q}_V$) იმ მუშაობის სიდიდით, რომელიც სრულდება რეაქციაში აირის მონაწილე მოლების ცვლილების ხარჯზე ($\Delta nRT$), როცა რეაქცია მიმდინარეობს $p=\text{const}$ და წარმოებს სისტემის მოცულობის ცვლა.

## § II.5. თერმოქიმია

**ქიმიური რეაქციის სითბო. ჰესის კანონი.** ქიმიური გარდაქმნებისას იცვლება სისტემის შიგა ენერგია, რაც გამოწვეულია რეაქციის პროდუქტების შიგა ენერგიის განსხვავებით მარეაგირებელ ნივთიერებათა შიგა ენერგიებისაგან.

ნივთიერებათა ქიმიური გარდაქმნის პროცესში შიგა ენერგიის ცვლილება მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმით ან გამოყოფით და მუშაობის შესრულებით. ეს უკანასკნელი იმდენად მცირე სიდიდეა, რომ შესაძლოა მისი უგულებელყოფა.

ქიმიური რეაქციის სითბოს შეისწავლის თ ე რ მ ო ქ ი მ ი ა. ქიმიური რეაქციის შედეგად შიგა ენერგიის ცვლილება (თერმოდინამიკის პირველი კანონის საფუძველზე), როგორც აღვნიშნეთ, არაა დამოკიდებული იმ გზაზე, რომლითაც მიმდინარეობს რეაქცია, არამედ დამოკიდებულია რეაქციის ნივთიერებათა საწყის და საბოლოო მდგომარეობასა და ბუნებაზე, ხოლო რეაქციის სითბო, როგორც ცნობილია, დამოკიდებულია პროცესის მიმდინარეობის გზაზე.

თუ რეაქცია მიმდინარეობს მუდმივი მოცულობის შემთხვევაში და ამ დროს არ სრულდება არავითარი სახის მუშაობა ($A=0$), მაშინ $T=\text{const}$ შემთხვევაში $Q_V=-\Delta U$.

თუ რეაქცია მუდმივი წნევის დროს მიმდინარეობს და სრულდება მხოლოდ მოცულობის გაფართოების მუშაობა (სხვა სახის მუშაობა არ არსებობს), მაშინ (II, 21), (II, 41) და (II, 44) განტოლებების შესაბამისად (როცა $T = \text{const}$), ქიმიური რეაქციის სითბო იქნება $\overline{Q}_p = -\Delta H$.

ამგვარად, რეაქციის თბური ეფექტი არაა დამოკიდებული შუალედურ სტადიებზე და განისაზღვრება სისტემის მხოლოდ საწყისი და საბოლოო მდგომარეობებით. ეს კანონი აღმოაჩინა 1836 წელს რუსმა მეცნიერმა. გ. ი. ჰესმა, რომლის სახელსაც ის ატარებს.

განვიხილოთ, მაგალითად, ნახშირორჟანგის წარმოქმნა. იგი შეიძლება მიღებულ იქნეს ნახშირის ჟანგბადში ნახშირორჟანგამდე უშუალოდ წვით:

$$C + O_2 = CO_2 + \overline{Q}_1,$$

ან შესაძლოა თავდაპირველად ნახშირჟანგის მიღება, ხოლო შემდგომი წვით — ნახშირორჟანგის:

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO + \overline{Q}_2,$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + \overline{Q}_3.$$

ორივე გზას აქვს ერთი და იგივე საწყისი და საბოლოო მდგომარეობა. ჰესის კანონის თანახმად, ნახშირის ნახშირორჟანგად წვის თბური ეფექტი ამ რეაქციების თბური ეფექტების ჯამის ტოლია

$$\overline{Q}_1 = \overline{Q}_2 + \overline{Q}_3.$$

ჰესის კანონიდან გამომდინარეობს მნიშვნელოვანი შედეგები, რომლებიც საშუალებას გვაძლევენ დავადგინოთ თბური ეფექტის სიდიდე და ნიშანი იმ შემთხვევაშიც კი, როცა ეს ცდების საშუალებით შეუძლებელია.

I შედეგი: რომელიმე ქიმიური ნაერთის დაშლის თბური ეფექტის აბსოლუტური სიდიდე ტოლი და საწინააღმდეგოა ნიშნით ამ შენაერთის წარმოქმნის თბური ეფექტისა.

II შედეგი: თუ ორი რეაქცია სხვადასხვა საწყისი მდგომარეობით მიმდინარეობს და მიდის ერთნაირ საბოლოო მდგომარეობამდე, მაშინ მათი თბური ეფექტების სხვაობა წარმოადგენს ერთი საწყისი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის თბური ეფექტების სხვაობას.

III შედეგი: თუ მიმდინარეობს ორი რეაქცია ერთი საწყისი მდგომარეობით და მიდის სხვადასხვა საბოლოო მდგომარეობამდე, მაშინ მათი თბური ეფექტების სხვაობა წარმოადგენს ერთი საბოლოო მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის თბური ეფექტების სხვაობას.

IV შედეგი: რეაქციის თბური ეფექტი ტოლია რეაქციის პროდუქტების ენტალპიების ჯამისა და საწყისი ნივთიერებების ენტალპიების ჯამთა სხვაობისა, ქიმიური განტოლებების სტექიომეტრული კოეფიციენტების გარეშე.

განვიხილოთ თბური ეფექტის ტემპერატურული დამოკიდებულება (კირხჰოფის განტოლება). თბურ ეფექტებს 25°C (293°K) ტემპერატურაზე 1 ატმოსფერული წნევის დროს ეწოდებათ სტანდარტული და აღინიშნებიან $\Delta H^\circ_{298}$, სადაც ქვემო ინდექსი გვიჩვენებს აბსოლუტურ ტემპერატურას, ხოლო ზემო—

წნევას, რომელიც უდრის 1 ატმოსფეროს. სინამდვილეში კი რეაქციები მაღალ ტემპერატურებზე მიმდინარეობენ გაცილებით დიდი თბური ეფექტებით, რომლებიც არ ეთანადებიან კალორიმეტრულს. სწორედ თერმოდინამიკის პირველი კანონი გვაძლევს საშუალებას განვსაზღვროთ თბური ეფექტების ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება და ვაწარმოოთ შესაბამისი გადაანგარიშებები.

თუ მოვახდენთ $\Delta U = U_2 - U_1$ ტოლობის დიფერენცირებას (როცა $V = \text{const}$), მივიღებთ

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU_2}{dT}\right)_V - \left(\frac{dU_1}{dT}\right)_V. \qquad \text{(II.51)}$$

(II, 19) განტოლების თანახმად $\left(\frac{dU}{dT}\right) = C_V$, მაშინ (II, 51) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V, \qquad \text{(II.52)}$$

სადაც $C_{V,1}$ არის სისტემის საწყისი მდგომარეობის იზოქორული თბოტევადობა;

$C_{V,2}$—სისტემის საბოლოო მდგომარეობის იზოქორული თბოტევადობა;

$\Delta C_V$—სისტემის I მდგომარეობიდან მე-2-ში გადასვლის იზოქორული თბოტევადობის ცვლილება.

მაგალითად, ავიღოთ ნებისმიერი სახის ქიმიური რეაქცია

$$bB + dD = gG + rR, \qquad \text{(II.53)}$$

სადაც $b$, $d$, $g$ და $r$ სტექიომეტრული კოეფიციენტებია. ამ რეაქციისათვის

$$C_{V,1} = bC_{V,B} + dC_{V,D},$$

$$C_{V,2} = gC_{V,G} + rC_{V,R},$$

$$\Delta C_V = (gC_{V,G} + rC_{V,R}) - (bC_{V,D} + dC_{V,D}). \qquad \text{(II.54)}$$

ზოგად შემთხვევაში

$$\Delta C_V = \sum (nC_V)_{\text{საბოლოო}} - \sum (nC_V)_{\text{საწყისი}}. \qquad \text{(II.55)}$$

თუ პროცესი მიმდინარეობს მუდმივი წნევის პირობით, (II, 52) განტოლების ანალოგიურად გვექნება

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_p = C_{P,2} - C_{P,1} = \Delta C_P. \qquad \text{(II.56)}$$

(II,52) და (II, 56) განტოლებები გამოსახავენ ერთსა და იმავე კანონს, რომელიც კირხჰოფის კანონით არის ცნობილი. იგი გვიჩვენებს, რომ პროცესის თბური ეფექტის ტემპერატურული კოეფიციენტი ტოლია სისტემის თბოტევადობების ცვლილებისა, რომელიც წარმოიქმნება პროცესის მიმდინარეობის შედეგად. ამასთან, რეაქციის პროდუქტების თბოტევადობები აიღება დადებითი ნიშნით, ხოლო საწყისი ნივთიერებებისა —უარყოფითი.

მცირე ტემპერატურულ ინტერვალში ტემპერატურისაგან თბოტევადობის ცვლილება შეიძლება უგულებელვყოთ და $\Delta C_P$ განვიხილოთ, როგორც მუდმივი სიდიდე. მაშინ მუდმივი წნევის პირობებში (II, 56) განტოლების ინტეგრირება $T$-დან $T_1$-მდე გვაძლევს

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T - T_1). \qquad (II.57)$$

ანალოგიური შედეგი შესაძლოა მივიღოთ (II, 52) განტოლების ინტეგრირებით

$$\Delta U = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T} \Delta C_V dT = \Delta U_{T_1} + \Delta C_V (T - T_1). \qquad (II.58)$$

ამგვარად, $T_1$ ტემპერატურაზე თბური ეფექტის მოსანახავად საჭიროა მისი სიდიდის ცოდნა რომელიმე სხვა (მაგ. სტანდარტულ) ტემპერატურაზე და მონაწილე ნივთიერებათა თბოტევადობების დამოკიდებულება $T - T_1$ გარკვეულ ტემპერატურულ ინტერვალში.

აუცილებლობის შემთხვევაში საჭიროა მივიღოთ მხედველობაში თბოტევადობების ცვლილება ტემპერატურისაგან და მოყვანილ განტოლებებში მათ ინტეგრირებამდე ჩავსვათ $C_p$ და $C_V$ მნიშვნელობანი, როგორც ტემპერატურის ფუნქცია. ამასთან, გამოიყენება შემდეგი სახის ემპირიული განტოლებანი:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \qquad (II.59)$$

ან

$$C = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2}. \qquad (II.60)$$

უფრო მეტი სიზუსტის შემთხვევაში (II, 59) განტოლებაში შეყავთ აგრეთვე დამატებით წევრი $T^3$. $a_0$, $a_1$ და $a_2$ ინდექსებს ყოველთვის ეიღებთ ტემპერატურის ხარისხის მაჩვენებელი სიდიდეების ტოლად.

ამ კოეფიციენტების მნიშვნელობანი ზოგიერთი ნივთიერებისათვის მოყვანილია I დამატებაში.

მაგალითისათვის განვიხილოთ რეაქცია

$$2CO + O_2 = 2CO_2,$$

რომლისთვისაც საჭიროა ვიპოვოთ $\Delta H^\circ_T$ სიდიდის ტემპერატურული დამოკიდებულება. ამ რეაქციისათვის

$$\Delta H^\circ_{298} = -135\,300 \text{ კალ } (-566095 \text{ ჯოული}).$$

თბოტევადობის ფუნქციების გამოყენებით მივიღებთ:

$$C_p^{CO} = 6{,}5 + 0{,}001\,T;$$

$$C_p^{O_2} = 6{,}5 + 0{,}001\,T;$$

$$C_p^{CO_2} = 7{,}0 + 0{,}0071T - 0{,}00000186\,T^2.$$

აქედან

$$\Delta C_p = 2C_p^{CO_2} - C_p^{CO} - C_p^{O_2} = -5{,}5 + 0{,}0112T - 0{,}00000372\,T^2.$$

თუ ჩავსვამთ $\Delta C_p$ მნიშვნელობას (II, 57) განტოლებაში, მივიღებთ

$$\Delta H^0_T = -135300 - 5{,}5\,(T - 298) + 0{,}0056\,(T^2 - 298^2) - 0{,}00000124\,(T^3 - 298^3).$$

(II, 52) განტოლებიდან გამომდინარე, ანალოგიური ანგარიში შესაძლოა რეაქციისათვის მუდმივი მოცულობის შემთხვევაში.

## § II.6. თერმოდინამიკის მეორე კანონი და მისი მათემატიკური გამოსახულებანი

როგორც აღვნიშნეთ, თერმოდინამიკის პირველი კანონის ძირითად დებულებებს წარმოადგენს რომელიმე იზოლირებულ სისტემაში არსებული შიგა ენერგიის მუდმივობის მტკიცება და ენერგიის სხვადასხვა ფორმის ეკვივალენტობა; აგრეთვე შეფარდება, რომელიც აკავშირებს სისტემის შინაგან ენერგიას და მიწოდებული სითბოს რაოდენობას შესრულებულ მუშაობასთან. ამასთან ერთად, პირველი კანონი არ ეხება იმ პროცესების ხასიათს, შესაძლებლობასა და მიმართულებას, რომლის დროსაც შესაძლებელია ან შეიძლება მიმდინარეობდეს ენერგიის ესა თუ ის გარდაქმნები. ამგვარად, პირველი კანონი გვაძლევს საშუალებას შევაფასოთ პროცესის ენერგეტიკული ბალანსი.

თერმოდინამიკის მეორე კანონი განსაზღვრავს, უპირველეს ყოვლისა, განხილულ სისტემაში პროცესთაგან რომელს შეუძლია თავისთავად მიმდინარეობა (ე. ი. გარეშე ძალის დაუხარჯავად), რა რაოდენობის მუშობა მიიღება ამ დროს და როგორია ზღვარი პროცესის თავისთავადი მიმდინარეობისა, ე. ი. როგორია წონასწორული მდგომარეობა მოცემულ პირობებში.

მეორე კანონი საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ, თუ როგორი უნდა იყოს გარეშე პირობები, რათა ჩვენთვის საინტერესო პროცესს შეეძლოს მიმდინარეობა საჭირო მიმართულებითა და ხარისხით.

პირველი კანონისაგან განსხვავებით, მეორე კანონს გააჩნია გამოყენების შედარებით შემოფარგლული არე. იგი ატარებს სტატიკურ ხასიათს და ამიტომ გამოიყენება მხოლოდ დიდი რაოდენობით ნაწილაკების შემცველი სისტემებისათვის. შესაძლოა თერმოდინამიკის მეორე კანონის არსის სხვადასხვა ფორმულირება, რომელთაგან ერთ-ერთს წარმოადგენს მტკიცება, რომ ნაკლებ გახურებული სხეულიდან სითბოს არ შეუძლია თავისთავად გადაეცეს უფრო გახურებულ სხეულს. იმასთან დაკავშირებით, რომ პირველ კანონს შემოყავს მდგომარეობის ფუნქცია —შიგა ენერგია, მეორე კანონს შემოყავს მდგომარეობის ახალი ფუნქცია, რომელსაც ენტროპია ეწოდება. მეორე კანონის თანახმად, იზოლირებული სისტემის ენტროპია ყოველ თავისთავად მიმდინარე პროცესში იზრდება, მაშინ, როცა პირველი კანონის საფუძველზე შინაგანი ენერგია რჩება უცვლელი.

ენტროპიის პროცესები ორ კლასად იყოფა:

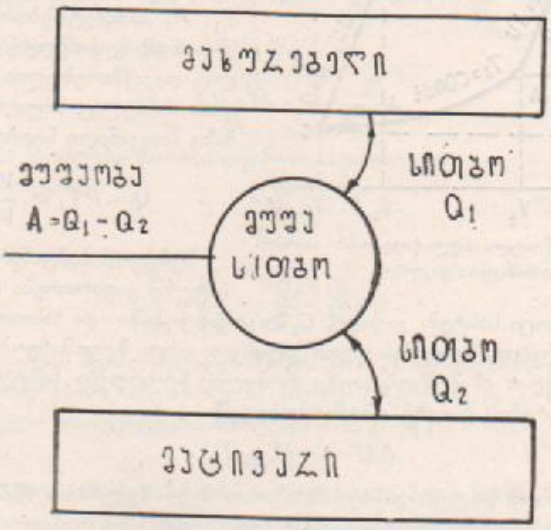
პირველს მიეკუთვნება ე. წ. შეუქცევადი პროცესები, რომელშიც ენტროპია იზრდება, ხოლო მეორეს— შექცევადი პროცესები, რომლის დროსაც ენტროპია რჩება უცვლელი.

ყოველდღიური დაკვირვებები გვიჩვენებენ, რომ ბუნებაში არსებობს თავისთავად მიმდინარე პროცესები. მაგალითად, სითბოს გადაცემა თბილი სხეულიდან ცივზე, სიცარიელეებში აირების გაფართოება, აირებისა და ლითონების ურთიერთდიფუზია და ა. შ. ყველა ეს პროცესი მიმდინარეობს ერთი მიმართულებით წონასწორობის დამყარებამდე, რის შემდეგაც ისინი უბრუნდებიან საწყის მდგომარეობას. თერმოდინამიკურ წონასწორობაში იგულისხმება ისეთი მდგომარეობა, როცა სისტემას გააჩნია უნარი ენერგიის გაცვლისა გარემომცველ არესთან და რჩება უცვლელი განუსაზღვრელ დროში, სანამ მას არ შეცვლის რაიმე გარეშე პირობები. შექცევადი პროცესები აბსტრაქტული, წარმოსახვითია და მათ შესახებ მსჯელობა ჰიპოთეზურია, თეორიულ გამოკვლევებში მათ დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. შესაძლოა გარკვეულ პირობებში უამრავი პროცესი მიმდინარეობდეს, რომლის გადახრა შექცევადობისაგან იყოს მეტისმეტად მცირე, რის გამოც პროცესის

ყოველ მცირე სტადიასა თუ მომენტში სისტემის მდგომარეობა უსასრულოდ ახლოა წონასწორობის მდგომარეობასთან. ამის მაგალითს წარმოადგენს: იდეალური აირის ადიაბატური გაფართოება ან კუმშვა წნევისა და მოცულობის უსასრულოდ ნელი ცვლილების პირობებში სისტემის აბსოლუტური იზოლაციის დროს. ამგვარად, შექცევადი პროცესები წარმოადგენენ რეალური პროცესების ზღვრულ იდეალურ შემთხვევას.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის მათემატიკური გამოსახვისათვის თავდაპირველად აუცილებელია გავეცნოთ თბური მანქანების მუშაობის პრინციპს. ასეთი მანქანის მუშაობა ხასიათდება მარგი ქმედების კოეფიციენტით. თუ $Q_1$-ით აღვნიშნავთ მანქანის (სისტემის) მიერ მახურებლიდან შეძენილი სითბოს რაოდენობას, ხოლო $Q_2$—სისტემისაგან შედარებით ცივ სხეულზე (მაცივარზე) გადაცემული სითბოს ოდენობას, მაშინ სხვაობა $Q_1 - Q_2$ წარმოადგენს იმ სითბოს რაოდენობას, რომელიც გარდაიქმნება $A$ მუშაობად (ნახ. II. 4)

$$A = Q_1 - Q_2. \qquad \text{(II.61)}$$




ნახ. II. 4. სითბოს მუშაობად გარდაქმნის სქემა.

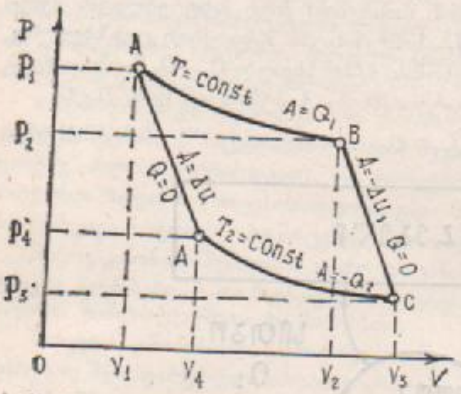
თუ თბური მანქანა გარემოსთან ურთიერთობაში მუშაობს ხახუნისა და სითბოს დანაკარგების გარეშე, მაშინ შეფარდება

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} \qquad \text{(II.62)}$$

წარმოადგენს მარგი ქმედების თერმოდინამიკურ კოეფიციენტს. ამ სიდიდის გამოყენების საფუძველზე მეორე კანონს შეიძლება მიეცეს შემდეგი ფორმულირება: თბური მანქანის მაქსიმალური მარგი ქმედების კოეფიციენტი არ არის დამოკიდებული სხეულის სახესა და ნივთიერებათა ბუნებაზე, რომლებიც მონაწილეობენ მანქანის მუშაობაში, არამედ დამოკიდებულია მხოლოდ სითბოს გამცემისა და სითბოს მიმღების ტემპერატურაზე.

განვიხილოთ თერმოდინამიკური პროცესი, რომელიც შედგება ორი იზოთერმული (*AB* და *CD*) და ორი ადიაბატური (*BC* და *DA*) შეჭცევადი პროცესებისაგან, რაც მოცემულია ნახ. II.5-ზე. ამ იდეალურ ციკლს კარნოს ციკლი ეწოდება. წარმოვიდგინოთ, რომ თავდაპირველად სისტემა იმყოფება *A* მდგომარეობაში, რომელიც ხასიათდება $V_1$ მოცულობითა და $T_1$ ტემპერატურით. მოცემულ $V_1$ და $T_1$ მნიშვნელობებს შეესაბამება გარკვეული წნევის $P_1$ მნიშვნელობა მენდელეევ-კლაპეირონის განტოლებით

$$pV=nRT. \tag{II.63}$$




ნახ. II. 5. კარნოს წრიული ციკლი (იდეალური თერმოდინამიკური ციკლი).

შემდგომში სისტემა მუდმივ ტემპერატურაზე ($T=\text{const}$) იძენს იზოთერმული გაფართოების (*AB*) უნარს $V_2$ მოცულობამდე, რის შედეგადაც გადადის *B* მდგომარეობაში, რომელიც ხასიათდება $V_2$, $T_1$, $P_2$ პარამეტრებით. სისტემის *A*-დან *B* მდგომარეობაში გადასვლა დაკავშირებულია მუშაობასთან, რომელიც სრულდება სისტემაზე მოყვანილი სითბოს ხარჯზე

$$Q_1=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}, \tag{II.64}$$

შემდგომ მიმდინარეობს ადიაბატური გაფართოება (*BC*) $V_3$ მოცულობამდე, როცა სისტემა გადადის *C* მდგომარეობაში და ხასიათდება $V_3$, $T_2$ და $P_3$ პარამეტრებით. სისტემის ასეთი გადასვლა ერთი მდგომარეობიდან მეორეში დაკავშირებულია იმ მუშაობასთან, რომელიც სრულდება სისტემის შინაგანი ენერგიის შემცირების ხარჯზე და წარმოადგენს

$$\Delta U=C_V(T_1-T_2). \tag{II.65}$$

დავუშვათ, რომ სისტემა განიცდის იზოთერმულ შეკუმშვას (*CD*) $V_4$ მოცულობამდე (როცა $T=\text{const}$) და გადადის *D* მდგომარეობაში, რომელიც ხასიათდება პარამეტრებით $V_4$, $T_2$ და $P_4$. კუმშვაზე დახარჯული გარე ძალების მუშაობა გადადის გარემომცველ არეში გაცემულ სითბოში, რომლის სიდიდეც ტოლია

$$-Q_2=-RT_2\ln\frac{V_3}{V_4}. \tag{II.66}$$

საბოლოოდ დავუშვათ, სისტემა განიცდის ადიაბატურ შეკუმშვას (*DA*) თავდაპირველ $V_1$ მოცულობამდე და $T_1$ ტემპერატურამდე, ე. ი. უბრუნდება თავდაპირველ *A* მდგომარეობას, რომელსაც $V_1$ მოცულობაზე და $T_1$ ტემპერატურაზე აუცილებლად უნდა გააჩნდეს $p_1$ წნევა. ამასთან, დახარჯული მუშაობა ხმარდება სისტემის შიგა ენერგიის ზრდას

$$\Delta U=C_V(T_1-T_2). \tag{II.67}$$

როგორც ვხედავთ, სისტემის კუმშვის დროს შიგა ენერგიის ზრდა გაფართოების შიგა ენერგიის შემცირების (II. 65) ტოლია.

განტოლებების მთელი ციკლის (II. 64), (II. 65), (II. 66) და (II. 67) შეჯამებებით მივიღებთ:

$$Q_1 - \Delta U - Q_2 + \Delta U = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_2 - T_1) -$$

$$- RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} + C_V (T_1 - T_2) = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \qquad (II.68)$$

რადგანაც ადიაბატური პროცესისათვის

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

ამიტომ

$$Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}, \qquad (II.69)$$

თუ გავყოფთ განტოლების ორივე მხარეს $Q = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ სიდიდეზე, მივიღებთ მარგი ქმედების კოეფიციენტს (მ. ქ. კ.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \qquad (II.70)$$

ეს განტოლება შეიძლება წარმოვიდგინოთ სხვანაირადაც:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \qquad (II.71)$$

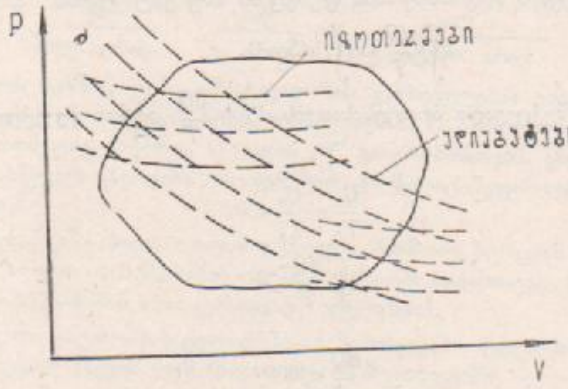
ან

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \qquad (II.72)$$

ზემოაღნიშნულიდან შეიძლება აღვნიშნოთ: ა) მ. ქ. კ. არ არის დამოკიდებული სისტემის ნივთიერებათა სახეობაზე; ბ) კარნოს ციკლის მ. ქ. კ. ($\eta$) ყოველთვის მეტია სხვა ყველა არაშექცევადი პროცესის მ. ქ. კ. ($\eta'$)

$$\eta > \eta'. \qquad (II.73)$$

**ენტროპია.** ენტროპიის საშუალებით თერმოდინამიკის მეორე კანონი შესაძლოა გამოვსახოთ მათემატიკური უტოლობით და გავავრცელოთ იგი ჩვენს გარ-




ნახ. II. 6. შექცევადი პროცესის მკვრივი ნებისმიერი ციკლი

შემო ბუნების ყველა მოვლენაზე. უპირველეს ყოვლისა, საჭიროა გავეცნოთ $S$ ფუნქციას, რომელსაც ე ნ ტ რ ო პ ი ა ეწოდება. ამისათვის ავიღოთ ნებისმიერი ციკლი (ნახ. II, 6). რომელიც შედგება შექცევადი პროცესებისაგან. კონტურით შემოფარგლული ფართობი შეეთანადება მუშაობაში გარდაქმნილი სითბოს სიდიდეს. დავყოთ ამ ფართობის კონტური მრავალი ადიაბატით და გადავკვეთის წერტილებზე გავავლოთ იზოთერმები. ამგვარად, მივიღებთ ქარნოს მცირე ციკლებს, რომელთაგან თითოეული შედგება ორი იზოთერმისა და ორი ადიაბატისაგან. რომ ასეთი ციკლები უსასრულოდ მრავალია, ზღვრულ შემთხვევაში მათი ფართობების ჯამი ტოლი იქნება მთელი ჯამური ციკლისა და ამგვარად მათი მ. ქ. კ. ერთმანეთს გაუთანაბრდება. ყოველი ამ მცირე ციკლისათვის (II. 72) განტოლების თანახმად, მართებული იქნება ტოლობა

$$\frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ'_2}{T_2'} = 0,$$

$$\frac{dQ'}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} = 0,$$

$$\frac{dQ_1'''}{T_1'''} - \frac{dQ_2'''}{T_2'''} = 0 \quad \text{და ა. შ.}$$

მათი შეკრებით მივიღებთ:

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0. \tag{II.74}$$

$\frac{dQ}{T}$ ან $\frac{Q}{T}$ ეწოდება დაყვანილი სითბო. ეს განტოლება გვიჩვენებს, რომ კარნოს შექცევად პროცესში დაყვანილ სითბოთა ალგებრული ჯამი ნულის ტოლია. ზღვრულ მდგომარეობაში კი ალგებრული ჯამი $\sum \frac{dQ}{T}$ გადადის ალებული დახურული კონტურის ინტეგრალში.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \tag{II.75}$$

რადგანაც დახურული კონტურის ინტეგრალი რაიმე ფუნქციიდან ნულის ტოლია, მაშინ ინტეგრალქვეშა გამოსახულება წარმოადგენს ამ ფუნქციის მთლიან დიფერენციალს, ხოლო თვითონ ფუნქცია, თერმოდინამიკის თვალსაზრისით, წარმოადგენს სისტემის მდგომარეობის ფუნქციას ანუ ენტროპიას. ამრიგად,

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint dS = 0, \tag{II.76}$$

სადაც ყველა შექცევადი პროცესისათვის $dS = \frac{dQ}{T}$ ქარნოს შეუქცევად ციკლში გვექნება:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0, \tag{II.77}$$

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0, \tag{II.78}$$

და

$$\frac{dQ}{T} < 0. \tag{II.79}$$

(II, 78) გამოსახულებას კლაუზიუსის უტოლობა ეწოდება. ასეთ შემთხვევაში თერმოდინამიკის მეორე კანონი მათემატიკურად შესაძლოა გამოისახოს შემდეგნაირად

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0, \tag{II.80}$$

ხოლო დიფერენციალურად

$$dQ \leqslant TdS. \tag{II.81}$$

ამასთან, ტოლობის ნიშანი მიეკუთვნება შექცევად (იდეალურ) პროცესებს, ხოლო უტოლობის ნიშანი – თავისთავად მიმდინარე შეუქცევად პროცესებს.

ამრიგად, ენტროპია არის სისტემის ფუნქცია, რომელიც ანალიზურად გამოისახება (II. 76) განტოლებით. მისი ცვლილება არ არის დამოკიდებული გადასვლის გზაზე და დამოკიდებულია მხოლოდ საწყისი და საბოლოო მდგომარეობის ენტროპიებზე. ელემენტარული დაყვანილი სითბოს ინტეგრალი წონასწორულ პროცესში სისტემის მდგომარეობის რაღაც ფუნქციის ტოლია

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S. \tag{II.82}$$

$\Delta S$ სიდიდე შესაძლოა გაანგარიშებულ იქნეს მხოლოდ თეორიულად წონასწორული პროცესის იმ სითბოს საფუძველზე, რომელსაც სისტემა იმავე მდგომარეობამდე მიყავს

არაშექცევადი პროცესებისათვის გვექნება

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1. \tag{II.83}$$

თუ პროცესი მიმდინარეობს იზოლირებულ სისტემაში, მაშინ $dQ = 0$ და $\Delta S > 0$, ე. ი. იზოლირებულ სისტემაში შეუქცევად პროცესს მივყავართ სისტემის ენტროპიის ზრდისაკენ.

ენტროპიის განზომილებას წარმოადგენს ენერგიის ერთეული, შეფარდებული გრადუსთან და გარკვეული რაოდენობის ნივთიერებასთან:

$$\frac{\text{კალ}}{\text{მოლ. გრად.}}, \quad \frac{\text{კალ}}{\text{გ. გრად.}} \text{ და } \frac{\text{კალ}}{\text{გ. ატომი. გრად.}}.$$

ენტროპიის განზომილება თბოტევადობის განზომილებას ემთხვევა, მაგრამ მათ შორის ანალოგია არ არსებობს. თბოტევადობა ხასიათდება სითბოს იმ რაოდენობით, რომელიც საჭიროა სხეულის $1^{\circ}C$ გახურებისათვის, ენტროპია კი ხასიათდება გაბნეული ენერგიის რაოდენობით, რომელიც შეფარდებულია $1^{\circ}$ ტემპერატურასთან.

თერმოდინამიკაში პირობითად მიღებულია, რომ თუ პროცესი მიმდინარეობს ენტროპიის ზრდით ($+\Delta S$), მაშინ იგი მიმდინარეობს თავისთავად, ხოლო თუ შემცირებით ($-\Delta S$)—მაშინ არათავისთავად (იძულებით).

განვიხილოთ ენტროპიის ცვლილება იმ შემთხვევაში, როცა პროცესი მიმდინარეობს მუდმივი წნევის ქვეშ ($p = \text{const}$). ამ შემთხვევაში

$$dQ = C_p dT \tag{II.84}$$

და ამგვარად

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T}. \tag{II.85}$$

მისი ინტეგრირებით მივიღებთ:

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \tag{II.86}$$

$$S_{T2} - S_{T1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \tag{II.87}$$

და

$$ST_2 = ST_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \tag{II.88}$$

იმისათვის, რომ ვაწარმოოთ (II, 88) განტოლების ინტეგრირება, საჭიროა $C_p$ მნიშვნელობის ცოდნა ტემპერატურისაგან (მთელი $T_1$—$T_2$ ინტერვალისათვის) დამოკიდებულებით ($C = f(T)$). იდეალური აირებისათვის, როცა $C_p = \text{const}$, (II,88) განტოლება მარტივდება და იღებს შემდეგ სახეს:

$$S_{T2} = S_{T1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \tag{II.89}$$

ან

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \tag{II.90}$$

განტოლებას ანალოგიური სახე ექნება იზოქორული პროცესის შემთხვევაშიც, მხოლოდ $C_p$-ს მაგივრად ჩაისმება $C_V$-ს მნიშვნელობა.

თუ მიმდინარეობს იზოთერმული პროცესი ($T = \text{const}$), მაშინ, როგორც ვიცით,

$$dQ = d\Delta U + dA.$$

თუ მასში ჩავსვამთ თითოეული წევრის მნიშვნელობას ($dQ = TdS$; $d\Delta U = 0$; $dA = pdV$), მივიღებთ

$$TdS = pdV. \tag{II.91}$$

თუ ჩავსვამთ $p = \frac{RT}{V}$, მაშინ $TdS = \frac{RT}{V} dV$, საიდანაც

$$dS = R \frac{dV}{V}. \tag{II.92}$$

ინტეგრირების შეღებად გვექნება

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

ბოილ-მარიოტის კანონის გამოყენებით ($p_1 V_1 = p_2 V_2$) მივიღებთ

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{II.93}$$

როცა საწყისი მდგომარეობა ხასიათდება დამოუკიდებელი ცვლადი $P_1$ და $T_1$ პარამეტრებით, ხოლო საბოლოო — $p_2$ და $T_2$ პარამეტრებით, მაშინ საწყისიდან საშუალო მდგომარეობაში გადასვლა ხელსაყრელია განხორციელდეს $p = \text{const}$ (ტემპერატურის ცვლილებით $T_1$-დან $T_2$-მდე) დროს, ხოლო შემდგომ $T_1 = \text{const}$ (წნევის ცვლილებით $p_1$-დან $p_2$-მდე) დროს. ამ ორი პროცესის ენტროპიების შეკრება გვაძლევს

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{II.94}$$

როცა $T$ და $V$ დამოუკიდებელი ცვლადი სიდიდეებია, მაშინ ენტროპიის ცვლილება გამოისახება წინა დამოკიდებულების ანალოგიურად

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{II.95}$$

როცა $p$ და $V$ დამოკიდებული ცვლადებია და (II. 94) ან (II. 95) განტოლებებში შევიყვანთ მნიშვნელ ობებს

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{R}, \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{R},$$

ავრეთვე,

$$C_p - C_V = R \quad \text{და} \quad \frac{C_p}{C_V} = \gamma,$$

მივიღებთ

$$\Delta S = C_V \ln \frac{p_2 V_2^{\gamma}}{p_1 V_1^{\gamma}}. \tag{II.96}$$

თერმოდინამიკური სიდიდეების ცხრილებში ენტროპია მოცემულია სტანდარტული პირობებისათვის $298^{\circ}K$ 1 ატმ წნევის დროს, რომლებიც ნაანგარიშებია განტოლებით

$$S^0 = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT. \tag{II.97}$$

სხვა ტემპერატურების პირობებში ენტროპიის საანგარიშოდ გამოიყენება შემდეგი განტოლება

$$S_T = S^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT. \tag{II.98}$$

გარდა ზემოთმოყვანილისა, შეიძლება ენტროპიის განსაზღვრა სხვა მეთოდებითაც. მაგალითად, გალვანური ელემენტების ელექტრომამოძრავებელი ძალის გაზომვით, წონასწორობის კონსტანტის განსაზღვრით, მათი ტემპერატურული დამოკიდებულებითა და სხვ.

**მახასიათებელი (თერმოდინამიკური) ფუნქციები.** მახასიათებელი ფუნქციები ეწოდება მდგომარეობის იმ ფუნქციებს, რომლითაც შესაძლოა შედარებით მარტივად გამოისახოს სისტემის თერმოდინამიკური თვისებები, ავრეთვე მოინახოს სისტემის წონასწორული მდგომარეობა.

ყველაზე ხშირად გამოყენებული მახასიათებელი ფუნქციებია: შიგა ენერგია ($U$), ენტალპია ($H$), თავისუფალი ენერგია ($F$) და თერმოდინამიკური პოტენციალი ($Z$). ხშირად მახასიათებელ ფუნქციებს მიაკუთვნებენ აგრეთვე ენტროპიასაც ($S$), აგრეთვე $p$, $T$ და $V$ სიდიდეებსაც. ყოველი ამათგანის საშუალებით შესაძლოა სისტემის თერმოდინამიკური თვისებების გამოსახვა.

განვიხილოთ ცალკეულად თითოეული ფუნქცია. შიგა ენერგია დამოუკიდებელი $V$ და $S$ ცვლადების მახასიათებელი ფუნქციაა:

$$U=f(V, S).$$

მისი დიფერენციალი წარმოადგენს მთლიან დიფერენციალს და შესაძლოა გამოვსახოთ როგორც დამოუკიდებელი ცვლადების კერძო დიფერენციალების ჯამი

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dS+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V dS. \qquad \text{(II.99)}$$

თუ გამოვიყენებთ თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების განტოლებებს

$$dQ=dU+dA, \text{ საღაც } dA=pdV$$

და

$$dQ=TdS,$$

მივიღებთ

$$TdS=dU+pdV,$$

საიდანაც

$$dU=TdS-pdV. \qquad \text{(II.100)}$$

(II.99) და (II, 100) განტოლებების შედარების შედეგად გვექნება:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T \qquad \text{(II.101}$$

და

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p. \qquad \text{(II.102)}$$

ამგვარად, თუ ვიცით $U=f(V, S)$, შეგვიძლია ადვილად ვიპოვოთ სისტემის სხვა ცვლადი მახასიათებლები $T$ და $p$.

ე ნ ტ ა ლ პ ი ა არის დამოუკიდებელი $p$ და $S$ ცვლადების მახასიათებელი ფუნქცია

$$H=f(p, S).$$

მისი მთლიანი დიფერენციალი (ანალოგიურად $U$-სი) წარმოადგენს დამოუკიდებელ $p$ და $S$ ცვლადების კერძო დიფერენციალების ჯამს

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dP+\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS. \qquad \text{(II.103)}$$

მუდმივი წნევის დროს სისტემის ენტალპიის ცვლილება განსაზღვრავს რეაქციის თბური ეფექტის სიდიდეს

$$\Delta H=Q_p=-\overline{Q}_p.$$

თერმოდინამიკის პირველი კანონის განტოლებიდან

$$dQ=dU+dA,$$

სადაც $dQ=dH$ და $dA=pdV$ (როცა $p=\text{const}$), მივიღებთ

$$dH=dU+pdV. \tag{II.104}$$

მისი ინტეგრირებით მივიღებთ

$$\int_1^2 dH=\int_1^2 dU+p\int_1^2 dV,$$

ანუ

$$H_2-H_1=(U_2-U_1)+p\,(V_2-V_1),$$

ან

$$H_2-H_1=(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1).$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ $H$ და $U$ ფუნქციების კავშირი გამოისახება შეფარდებით

$$H=U+pV. \tag{II.105}$$

მიღებული გამოსახულების დიფერენცირებით ვღებულობთ:

$$dH=dU+pdV+Vdp.$$

ჩავსვათ $dU$-ს მნიშვნელობა (II, 100) განტოლებიდან

$$dH=TdS-pdV+pdV+Vdp,$$

რის შემდეგ გვექნება

$$dH=TdS+V\,dp. \tag{II.106}$$

(II. 103) და (II. 106) შედარებით ვიღებთ $T$ და $V$ ცვლადების მნიშვნელობებს

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p=T \tag{II.107}$$

და

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=V. \tag{II.108}$$

ამგვარად, ტემპერატურა არის სისტემის ენტალპიის ზრდის საზომი მუდმივი წნევის დროს, ხოლო მოცულობა—ენტალპიის შემცირების საზომი ენტროპიის მუდმივი მნიშვნელობის შემთხვევაში. ენტალპიას ხშირად თბოშემცველობას უწოდებენ.

იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი (თავისუფალი ენერგია) წარმოადგენს მახასიათებელ ფუნქციას $V$ და $T$ დამოუკიდებელი ცვლადების შემთხვევაში

$$F=f(V,\ T).$$

მისი მთლიანი დიფერენციალია

$$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T aV+\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT. \tag{II.109}$$

პირველი კანონის თანახმად, $dQ=dU+dA$, საიდანაც $dA=dQ-dU$ ან $dA=TdS-dU$. ბოლო განტოლების ინტეგრირებით მუდმივი მოცულობის დროს (და $T=\text{const}$), ვღებულობთ:

$$A_V=T(S_2-S_1)-(U_2-U_1)$$

და

$$A_V=-[(U_2-TS_2)-(U_1-TS_1)].$$

შევეტანოთ აღნიშვნები

$$F=U-TS, \tag{II.110}$$

მაშინ

$$A_V=-(F_2-F_1)=-\Delta F. \tag{II.111}$$

ფუნქცია $F$-ს ეწოდება **იზოჭორულ-იზოთერმული პოტენციალი ანთავისუფალი ენერგია**. (II. 111) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ მუდმივი ტემპერატურისა და მოცულობის დროს სისტემის ეუშალობა ტოლია თავისუფალი ენერგიის ($F$) კლებისა. (II.110)-დან, მუდმივი ტემპერატურისა და მოცულობის შემთხვევაში მუშაობად არ შეიძლება გარდაიქმნას სისტემის მთელი შინაგანი ენერგია ($U$), გარდაიქმნება ენერგიის მხოლოდ ის რაოდენობა, რომელიც ტოლია თავისუფალი ენერგიისა. ამგვარად, **თავისუფალი ენერგია** ეწოდება სისტემის შიგა ენერგიის იმ ნაწილს, რომელიც მუდმივი ტემპერატურის დროს შესაძლოა გარდაიქმნას მუშაობად. ამ მუშაობას ეწოდება სასარგებლო მუშაობა ($A_V$): პროცესის შექცევადობის შემთხვევაში მისი სიდიდე მაქსიმალურია.

ენერგიის იმ ნაწილს ($TS$), რომელიც არ გარდაიქმნება მუშაობად მუდმივი ტემპერატურის დროს, ეწოდება **ბმული ენერგია**. (II. 110) განტოლების დიფერენცირებით მივიღებთ

$$dF=dU-TdS-SdT.$$

(II. 100) განტოლების თანახმად, თუ ჩავსვამთ $dU$-ს მნიშვნელობას, გვექნება

$$dF=-pdV-SdV. \tag{II.112}$$

(II. 109) და (II. 112) განტოლებების შედარებით $p$ და $S$ ცვლადების მნიშვნელობები მიიღებენ შემდეგ სახეს

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p \tag{II.113}$$

და

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S. \tag{II.114}$$

ამგვარად, წნევა არის სისტემის თავისუფალი ენერგიის კლების საზომი მოცულობის ზრდასთან ერთად მუდმივი ტემპერატურის დროს, ხოლო ენტროპია—თავისუფალი ენერგიის კლებისა ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მუდმივი მოცულობის დროს.

**იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი** (თერმოდინამიკური პოტენციალი) წარმოადგენს $p$ და $T$ დამოუკიდებელი ცვლადების მახასიათებელ ფუნქციას

$$Z=f(p,\ T).$$

ზემოაღნიშნულის ანალოგიურად, მისი მთელი დიფერენციალი ტოლია

$$dZ=\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p dT. \tag{II.115}$$

როგორც ენტალპია განსხვავდება შიგა ენერგიისაგან $pV$ სიდიდით, ასევე თერმოდინამიკური პოტენციალი განსხვავდება თავისუფალი ენერგიისაგან $pV$ სიდიდით (ნახ. II. 7), ანუ

$$Z=F+pV=U-TS+pV. \qquad \text{(II.116)}$$

თუ პროცესი მიმდინარეობს მუდმივი წნევის დროს (და $T=\text{const}$), მივიღებთ

$$(Z_2-Z_1)=(F_2-F_1)+p(V_2-V_1),$$

ან, თუ აღვნიშნავთ

$$A_p=-(Z_2-Z_1)=-\Delta Z,$$

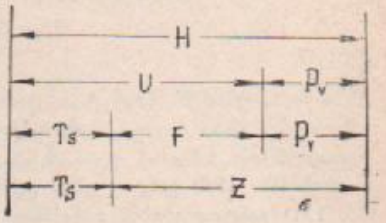
და მივიღებთ მხედველობაში, რომ

$$-(F_2-F_1)=-\Delta F=A_V,$$

მაშინ

$$A_p=A_V+p(V_1-V_2),$$

სადაც $A_p$ სისტემის მთლიანი მაქსიმალური მუშაობაა, რომელიც ტოლია თერმოდინამიკური პოტენციალის კლებისა მუდმივი ტემპერატურისა და წნევის დროს. იგი შედგება სისტემის სასარგებლო მაქსიმალური მუშაობისა ($A_V$) და ქემშვის მუშაობისაგან $|-p(V_2-V_1)|$.



ნახ. II. 7. ძირითადი თერმოდინამიკური ფუნქციების ერთმანეთთან შეფარდება.

(II. 116) დიფერენცირებით მივიღებთ

$$dZ=dU-TdS-SdT+$$
$$+pdV+Vdp. \qquad \text{(II. 118)}$$

თუ ჩავსვამთ $dU$-ს მნიშვნელობას (II. 100) განტოლებიდან, მივიღებთ

$$dZ=Vdp-SdT. \qquad \text{(II.119)}$$

(II. 115) და (II. 119) განტოლებების შედარებით გვექნება $V$ და $S$ ცვლადების შემდეგი მნიშვნელობები:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T=V \qquad \text{(II.120)}$$

და

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p=-S. \qquad \text{(II.121)}$$

მოცულობა წარმოადგენს სისტემის თერმოდინამიკური პოტენციალის ზრდის საზომს წნევის ზრდის შემთხვევაში, როცა $T=\text{const}$, ხოლო ენტროპია არის თერმოდინამიკური პოტენციალის კლების მაჩვენებელი ტემპერატურის ზრდის შემთხვევაში, როცა $p=\text{const}$.

ჰიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება (მაქსიმალური მუშაობის განტოლება). მდგომარეობის ფუნქციების $F$ და $Z$ თვისებების განხილვა საშუალებას გვაძლევს დავამყაროთ კავშირი წონასწორულად მიმდინარე პროცესის მაქსიმალურ მუშაობასა და არაწონასწორულად მიმდინარე პროცესის სითბოს შორის. თუ (II. 110) განტოლებაში ჩავსვამთ ენტროპიის მნიშვნელობას (II. 114) განტოლებიდან, მივიღებთ

$$F=U+T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(II.122)}$$

ეს არის ჰიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება იმ პროცესებისათვის, რომლებიც მიმდინარეობენ მუდმივი მოცულობის პირობებში. ეს განტოლება დავწეროთ სისტემის ორი მდგომარეობისათვის:

$$F_1 = U_1 + T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V$$

და

$$F_2 = U_2 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V.$$

მათი სხვაობა იქნება

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T\,\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T},$$

ან

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

აქედან

$$A_V = \overline{Q}_V + T\left(\frac{\partial A_V}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(II.123)}$$

ეს არის (II. 122) განტოლების გამოსახვის სხვა ფორმა. (II. 105), (II. 116) და (II. 121) განტოლებების თანახმად, შეგვიძლია მივიღოთ შემდეგი ტოლობა

$$\Delta Z = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(II.124)}$$

ეს წარმოადგენს ავრეთვე ჰიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებას მუდმივი წნევის პირობებში მიმდინარე პროცესებისათვის. ანალოგიურად, შესაძლოა მივიღოთ განტოლება

$$A_P = \overline{Q}_P + T\left(\frac{\partial A_P}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(II.125)}$$

**წონასწორობის პირობები.** წონასწორობის პირობა ეწოდება სისტემის ისეთ თერმოდინამიკურ მდგომარეობას, რომელიც დროის განმავლობაში რჩება უცვლელი, ამასთან ეს უცვლელობა არაა გამოწვეული რაიმე გარეშე პროცესის ზემოქმედებით. მაგრამ სისტემის წონასწორული მდგომარეობა ყოველთვის დაკავშირებულია გარე პირობებზე. უცვლელი გარე პირობები კი არ არსებობს, ამიტომ ყოველი წონასწორული მდგომარეობა აღრე თუ გვიან გადაინაცვლებს ან დაირღვევა.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის თანახმად, სისტემებში თავისთავად მიმდინარე პროცესებს შესაძლოა ახასიათებდეს ენტროპიის ზრდა. ამ შემთხვევაში სისტემა არ გასცილდება წონასწორულ მდგომარეობას, რომელშიც მოცემულ პირობებში ენტროპია აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას. ამგვარად, ზოგად პირობას პროცესის მიმდინარეობისას მდგრადი წონასწორობისაკენ წარმოადგენს

$$dS \geqslant O. \qquad \text{(II.126)}$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ ნებისმიერ იზოლირებულ სისტემებში ენტროპია ინარჩუნებს მუდმივ მნიშვნელობას ($dS = O$), თუ სისტემაში მიმდინარეობს მხოლოდ შექცევადი პროცესები (წონასწორული მდგომარეობა) და იზრდება

($dS>0$) ყველა შეუქცევად პროცესში (თავისთავად მიმდინარე პროცესები). ამგვარად, მდგრად წონასწორულ პირობებში უნდა იქნეს დაცული შემდეგი პირობები:

$$\left.\begin{aligned} dS&=0\\ d^2S&<0\end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.127)}$$

იზოქორულ-იზოთერმულ პროცესებში ($dV=0$ და $\Delta T=0$) წონასწორობის პირობა გამოისახება

$$dF\leqslant 0, \qquad \text{(II.128)}$$

ხოლო იზობარულ-იზოთერმული პროცესებისათვის ($dp=0$ და $dT=0$)

$$dZ\leqslant 0. \qquad \text{(II.129)}$$

ამგვარად: 1) მუდმივი მოცულობისა და ტემპერატურის დროს სისტემებში შესაძლოა იმ პროცესების თავისთავადი მიმდინარეობა, რომელთაც თან ახლავთ $F$-ის შემცირება; ამასთან მათი მიმდინარეობის ზღვარს, ე. ი. წონასწორულ პირობას, წარმოადგენს $F$ ფუნქციის მინიმალური მნიშვნელობა, ე. ი.

$$\left.\begin{aligned} dF&=0\\ d^2F&>0\end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.130)}$$

2) მუდმივი წნევისა და ტემპერატურის დროს სისტემებში შესაძლოა იმ პროცესების თავისთავადი მიმდინარეობა, რომელთაც თან ახლავთ $Z$-ის შემცირება; ამასთან მათი მიმდინარეობის ზღვარს, ე. ი. წონასწორულ პირობას, წარმოადგენს $Z$ ფუნქციის მინიმალური მნიშვნელობა, ე. ი.

$$\left.\begin{aligned} dZ&=0\\ d^2Z&>0\end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.131)}$$

**ქიმიური ნათესაობა და მაქსიმალური მუშაობა.** თერმოდინამიკის მეორე კანონი მთლიანად გამოიყენება ქიმიური პროცესებისათვის. მისი საშუალებით შესაძლებელია განვსაზღვროთ ნებისმიერი რეაქციის მიმართულება და რიცხობრივად გამოვსახოთ მისი წონასწორული პირობები.

გადავიდეთ ფიზიკურ-ქიმიური სისტემების შესწავლაზე და გამოვიყენოთ ზემოთ მოყვანილი შეფარდებები და შედეგები.

ყოველ ქიმიურ რეაქციას თან ახლავს შიგა ენერგიის $\Delta U$ ცვლილება. ამასთან, რეაქციის სახეობის მიხედვით გამოიყოფა ან შთაინთქმება გარკვეული რაოდენობის სითბო, ე. ი. სრულდება ან იხარჯება გარკვეული სიდიდის მუშაობა.

ამგვარად, შიგა ენერგიის $\Delta U$ ცვლილება მჭღავნდება რეაქციის მუშაობაში—$A$ (რომელშიც შესაძლოა შედიოდეს გაფართოების, ელექტრული, სინათლისა და სხვათა მუშაობა) და სითბოში—$Q$, რომელიც არ გარდაიქმნება მუშაობად.

თერმოდინამიკის პირველი კანონის თანახმად, ეს სიდიდეები ერთმანეთთან დაკავშირებულნი არიან განტოლებით

$$\Delta U=Q+A.$$

რეაქციის დროს შიგა ენერგიის ცვლილების მიზეზს წარმოადგენს ეგრეთწოდებული მორეაგირე ნივთიერებების **ქიმიური ნათესაობა**. იმისათვის, რომ ქიმიური ნათესაობით შეეფასოთ ქიმიური გარდაქმნების განვითარების ხასიათი, იგი აუცილებლად უნდა იქნეს გამოსახული რაოდენობრივად, ე. ი. აუცილებელია გვქონდეს ქიმიური ნათესაობის რაღაც საზომი, რომლის მეშვეობითაც შესაძლო იქნება შევაფასოთ სხვადასხვა სხეულების ძალა, რითაც ისინი ისწრაფვიან ერთიმეორესთან რეაქციაში შესასვლელად.

ქიმიური ნათესაობის შესაფასებლად შემუშავდა მრავალი მეთოდი.

უპირველეს ყოვლისა, საჭიროა აღვნიშნოთ მეთოდი ქიმიური ნათესაობის შეფასებისა ქიმიური რეაქციის სიჩქარით. ეს მეთოდი მალე გადავარდა ხმარებიდან, რადგანაც იგი ითვალისწინებდა მხოლოდ მორეაგირე ნივთიერებათა მყარობას, ქიმიური რეაქციის სიჩქარე კი დამოკიდებულია არა მარტო მორეაგირე ნივთიერებათა მდგომარეობაზე, არამედ გარე მიზეზებზედაც, მაგალითად, კატალიზატორზე. მეორე მეთოდიც, რომლის თანახმადაც ქიმიური ნათესაობის საზომს წარმოადგენდა რეაქციის თბური ეფექტი, არ გამოდგა, რადგანაც თუ ბევრ შემხვევაში რეაქცია მიდის სითბოს გამოყოფის მიმართულებით (მაგალითად, $H_2O$, $CO$, $CO_2$ და ა. შ. წარმოქმნა), ხშირად რეაქციის გზა არ ემთხვევა სითბოს გამოყოფის მიმართულებას. ეს ფაქტი საკმარისია, რომ ჩავთვალოთ დასაბელებული მეორე მეთოდის გამოუსადეგარობა.

ყველაზე ხელსაყრელ და საერთოდ აღიარებულად ითვლება მეთოდი, რომლის თანახმადაც მარეაგირებელ ნივთიერებათა შორის ქიმიური ნათესაობის საზომს წარმოადგენს მაქსიმალური მუშაობა რეაქციის შექცევადი პროცესის პირობებში.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, რეაქციის მიმდინარეობის პირობების შესაბამისად შიგა ენერგიის $\Delta U$-ს ერთი და იგივე ცვლილება განაწილდება $Q$ და $A$ შორის სხვადასხვაგვარად. მაგალითად, რეაქციის მიმდინარეობისას სითბოს მაქსიმალური რაოდენობით გამოყოფის შედეგად

$$\Delta U_{\text{გამ.}} = Q_{\text{გამ.}} + A_{\text{მაინ.}},$$

სადაც $A_{\text{მაინ.}}$ წარმოადგენს გაფართოების მუშაობას მოცულობის ცვალება დობის პირობებში. როცა $V = \text{const}$, მაშინ $A_{\text{მაინ.}} = 0$. მეორე შემთხვევაში, როცა რეაქციის დროს მიიღება მაქსიმალური მუშაობა $A_{\text{გამ.}}$ და, ამგვარად, მუშაობად გარდაუქმნელი მინიმალური გამოყოფილი სითბოს რაოდენობა, განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$\Delta U = Q_{\text{მაინ.}} + A_{\text{გამ.}},$$

სადაც $A_{\text{გამ.}}$ მაქსიმალური მუშაობაა, რომელშიც შედის ენერგიის ყველა სახე (გაფართოების ელექტრული, სხივური და სხვა) სითბოს გარდა, რაც თერმოდინამიკის მეორე კანონით არ არის გარდაქმნილი მუშაობად.

ეს მეორე შემთხვევა შესაძლებელია მხოლოდ პროცესის მთლიანი შექცევადობის შემთხვევაში.

ამ მტკიცების მართებულობა გამომდინარეობს თერმოდინამიკის მეორე კანონის ყველა დებულებიდან და შესაძლოა დადასტურებულ იქნეს მთელი რიგი შემთხვევების განხილვით (მაგალითად, აირის გაფართოება).

როგორც აღვნიშნეთ, გაფართოების მუშაობა გამოიანგარიშება ფორმულით

$$A = \int p dV.$$

ამ გამოსახულებაში $p$ წნევაში იგულისხმება ის წნევა, რომელიც უნდა იქნას გადალახული. შექცევადი პროცესის შემთხვევაში აირის წნევა განსხვავდება გარე ძალების წნევისაგან უსასრულოდ მცირე სიდიდით, ე. ი. აირის $p$ წნევისა და გარე ძალების წნევის $(p - dp)$ დგუშზე მოქმედებით მოხდება შექცევადი გაფართოება. გარე ძალების წნევის $(p + dp)$ მოქმედებით მოხდება შექცევადი კუმშვა. ამგვარად, შექცევადი პროცესის დროს მუშაობის ფორმულაში აირის წნევა $p$ და გარე ძალების წნევა განსხვავდება ერთმანეთისაგან უსაზღვროდ მცირე სიდიდით ან ტოლია ერთმანეთის. ამ შემთხვევაში გაფართოების მუშაობა—$A$-სი.

ამგვარად, გარე წნევის ზემოქმედებით აირების გაფართოების მუშაობა იცვლება ნულიდან მაქსიმუმამდე. ეს უკანასკნელი მიიღწევა პროცესის შეუქცევადობის შემთხვევაში.

მეორე მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ სითბოს გადასვლა ცხელი სხეულიდან ცივზე, რის განხორციელება შეიძლება ორი ხერხით: პირველ ყოვლისა, უბრალო თბოგადაცემით. ამ შემთხვევაში პროცესი შეუქცევადია და არავითარი მუშაობა ამ დროს არ სრულდება. მეორე ხერხია სხვადასხვა ტემპერატურის მქონე ორ სხეულს შორის მანქანის მოთავსება, რომელიც მუშაობს კარნოს შექცევადი ციკლით. ამ შემთხვევაში სითბოს გადასვლას $T_1$ ტემპერატურის მქონე სითბოს წყაროდან $T_2$ ტემპერატურის მქონე მაცივარზე თან ახლავს, როგორც ცნობილია, მარგი მუშაობა

$$A = Q_1 - Q_2 = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} = Q_1 \eta_t,$$

რომელიც მაქსიმალურია $T_1$ და $T_2$ მოცემული ტემპერატურებისათვის.

ყველა მოყვანილი მაგალითიდან ჩანს, რომ მაქსიმალური რაოდენობის მუშაობა მიიღება მხოლოდ მაშინ, როცა პროცესი შექცევადად მიმდინარეობს.

იგივე შეიძლება ითქვას ქიმიური რეაქციების შემთხვევაშიც. რეაქციის მაქსიმალური მუშაობა $A_{\text{მაქს.}}$ არის ის გარეშე მუშაობა, რომლის მიღება შესაძლებელია ქიმიური რეაქციის შედეგად, თუ არსებულ არაშექცევად პროცესს შევცვლით რომელიმე შექცევადი ეკვივალენტით, რომელიც სისტემას მიიყვანს მოცემული საწყისიდან ბოლო მდგომარეობამდე.

სწორედ რეაქციის ეს მაქსიმალური მუშაობა $A_{\text{მაქს.}}$ მიღებულია ქიმიური ნათესაობის საზომ ერთეულად. მისი ზრდა ნათესაობის უნარიანობის ზრდის მაჩვენებელია. შემდგომ ნაჩვენები იქნება, რომ $A_{\text{მაქს.}}$ ზრდით მოცემული რეაქციის წონასწორობის მუდმივა მცირდება.

თავი III

## ფიზიკურ-ქიმიური სისტემების წონასწორობა და ქიმიური რეაქციის კინეტიკა

როგორც დაკვირვება გვეუბნება, ქიმიური რეაქციები ხშირ შემთხვევაში არ მიმდინარეობს ბოლომდე, ე. ი. საწყის ნივთიერებათა მთლიანად შეერთებამდე. რეაქციის თავდაპირველ მომენტებში ნარევი ხასიათდება საწყისი ნივთიერებების დიდი რაოდენობით და მათი შედარებით მაღალი კონცენტრაციით. რეაქციის მიმდინარეობის პარალელურად რეაგენტთა რაოდენობა და კონცენტრაცია მცირდება, რის შესაბამისად იზრდება რეაქციის პროდუქტების რაოდენობა და კონცენტრაცია.

როგორც ქვემოთ იქნება ნაჩვენები, მასათა მუდმივობის კანონის თანახმად, რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია ნივთიერებათა კონცენტრაციებისა; დროთა განმავლობაში პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე (მარცხნიდან მარჯვნივ) მცირდება, ხოლო უკურეაქციის სიჩქარე (მარჯვნიდან მარცხნივ) იზრდება. ამ ორი უკუთეორსაწინააღმდეგო პროცესის შედეგად რეაქციის დასასრულს ნარევში მყარდება საწყისი ნივთიერებების კონცენტრაციასა და რეაქციის პროდუქტებს შო-

რის გარკვეული შეფარდება—მარეაგირებელი ნივთიერებების ოდენობა (მარჯვნიდან მარჯვნივ) ტოლია მარეაგირებული ნივთიერებების ოდენობისა (მარჯვნიდან მარცხნივ). სისტემის მდგომარეობის ამ მომენტს ეწოდება ქ ი მ ი უ რ ი წ ო ნ ა წ ო რ ო ბ ა.

მიუხედავად რეაქციის გარეგნული მოჩვენებითი უძრაობისა, ფიზიკურ-ქიმიური წონასწორობა არ არის სტატიკური: კინეტიკის თვალსაზრისით, ზემოთ აღნიშნული წონასწორობა არ ნიშნავს სრულ უძრაობას. პირიქით, რეაქცია განუწყვეტლივ მიმდინარეობს და მასში მონაწილე ორივე მხარე ერთნაირი სიჩქარით იცვლება. ამდენად, ფიზიკის თვალსაზრისით, ქიმიური რეაქცია დინამიკურია. აღებული რეაქციის ქიმიური გაწონასწორების მომენტი, ე. ი. დინამიკური წონასწორობის მდგომარეობა, დიდად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე, წნევასა და ყველა რეაგენტის კონცენტრაციაზე. თავის მხრივ, მუდმივი ტემპერატურისა და წნევის დროს წონასწორობის მდგომარეობა დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებების მასათა ურთიერთქმედებაზე, ე. ი. რეაგენტების კონცენტრაციაზე. ამიტომ ამ დამოკიდებულებების ზუსტ განსაზღვრას ენიჭება დიდი მნიშვნელობა. ქიმიური წონასწორობა მათემატიკურად შეიძლება განვსაზღვროთ მასათა მოქმედების კანონის საშუალებით.

ასხვავებენ სამი სახის წონასწორობას: სტაბილურს (მდგრადს ან ჰეშმარიტს), ლაბილურსა (არამდგრადს) და მეტასტაბილურს (შეფარდებითს).

ს ტ ა ბ ი ლ უ რ ი წ ო ნ ა ს წ ო რ ო ბ ა ხასიათდება მდგრადობით, როდესაც შესაბამისი მახასიათებელი ფუნქციების ცვლილებებს აბსოლუტურად მინიმალური მნიშვნელობა აქვს. მართალია, ამ შემთხვევაში ყოველი სუსტი ზემოქმედება იწვევს სისტემის მდგომარეობის მცირე ცვლილებას, აგრეთვე ქმედების მიმართულების შეცვლა, თავის მხრივ, განაპირობებს სისტემის მდგომარეობის მიმართულების შეცვლასაც, მაგრამ საკმარისია აღნიშნული ცვლილებანი ან ზემოქმედება შეწყდეს, რომ სისტემა მაშინვე უბრუნდება წონასწორობის მდგომარეობას. ამაშია მისი სტაბილურობის შინაარსი.

ლ ა ბ ი ლ უ რ ი წ ო ნ ა ს წ ო რ ო ბ ა ხასიათდება იმით, რომ ყოველგვარი, თუნდაც უსასრულოდ მცირე, ზემოქმედებით სისტემა განიცდის სასრულ ცვლილებას, რასაც საბოლოოდ სისტემა მიჰყავს სტაბილურ მდგომარეობამდე.

მ ე ტ ა ს ტ ა ბ ი ლ უ რ ი წ ო ნ ა ს წ ო რ ო ბ ა ხასიათდება შესაბამისი მახასიათებელი ფუნქციების შეფარდების მინიმუმით. ამ შემთხვევაში სისტემაზე ზემოქმედებას შეუძლია გამოიწვიოს ცვლილება სტაბილური წონასწორობის მიმართულებით.

მეტასტაბილურ მდგომარეობაში ნივთიერებებს შეუძლიათ შეინარჩუნონ ჰეშმარიტი (დინამიკური) წონასწორობა სისტემის სხვადასხვა ნაწილებს შორის.

## § III.1. მასათა მუდმივობის კანონი

განვიხილოთ ჩვეულებრივი ქიმიური რეაქცია.

$$A + B \rightleftarrows C + D. \tag{III.1}$$

აღვნიშნოთ $C_A$, $C_B$, $C_C$ და $C_D$ ნივთიერებათა მოლური კონცენტრაციები, რომლებიც განისაზღვრება ნივთიერებათა მოლების რიცხვით $n$ $1მ^3$-ში.

ამგვარად, ნარევის $V$ $მ^3$ თავისუფალი კონცენტრაციები იქნება:

$$C_A = \frac{n_A}{V}; \quad C_B = \frac{n_B}{V}; \quad C_C = \frac{n_C}{V}; \quad C_D = \frac{n_D}{V}. \tag{III.2}$$

მოვნახოთ მოყვანილი ქიმიური რეაქციის სიჩქარე ($w$). ქიმიური რეაქციის სიჩქარეში იგულისხმება მოცულობისა და დროის გარკვეულ ერთეულში რეაგირებულ ნივთიერებათა რაოდენობა მოლებში (მისი განზომილების ერთეულია მოლი /მ³. წმ). ქიმიური რეაქციის სიჩქარისა და ამ განზომილების დაპირისპირება ნივთიერებათა კონცენტრაციის განზომილებასა და სიდიდესთან გვიჩვენებს, რომ რეაქციის სიჩქარე წარმოადგენს ნივთიერებათა ცვლილების დროის ერთეულში.

დავუშვათ, რომ $\tau_1$—$\tau_0$ დროის მონაკვეთში $A$ ნივთიერების კონცენტრაცია შემცირდა $C_{A_0}$—$C_{A_1}$ სიდიდით. მაშინ გვექნება ფარდობა

$$\frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{\tau_1 - \tau_0} = w,$$

სადაც $w$ წარმოადგენს რეაქციის საშუალო სიჩქარეს განხილულ დროში. მცირე დროის შუალედში მივიღებთ

$$w = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

ზღვრული დროის შუალედში კი, როცა $\Delta C$ ისწრაფის ნულისაკენ, გვექნება

$$w = -\frac{dC}{d\tau}. \qquad \text{(III.3)}$$

მიღებული გამოსახულება წარმოადგენს რეაქციის ჭეშმარიტ სიჩქარეს ყოველ მოცემულ დროის მომენტში.

როგორც ვხედავთ, რეაქციის სიჩქარე გამოისახება რეაგირებულ ნივთიერებათა კონცენტრაციის წარმოებულით დროით (უარყოფითი ნიშნით), რაც მიუთითებს რეაგენტის კონცენტრაციის შემცირებაზე დროის განმავლობაში.

აღსანიშნავია, რომ ქიმიური რეაქციის სიჩქარის განსაზღვრისათვის არაა საჭირო ყველა ნივთიერების დროის განმავლობაში ცვლილებაზე, ე. ი. სიჩქარეზე, დაკვირვება, რადგანაც რეაქციის სტექიომეტრული განტოლების საფუძველზე მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებს შორის არსებობს გარკვეული დამოკიდებულება:

(III. 1) რეაქციისათვის

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dC_B}{d\tau}; \qquad \text{(III.3')}$$

შედარებით რთული რეაქციისათვის

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD.$$

(III. 3) გამოსახულება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{a}{b}\frac{dC_B}{d\tau}. \qquad \text{(III.4)}$$

რეაქციის სიჩქარის გარკვევისათვის საკმარისია ჩამოთვლილ დამოკიდებულებათაგან ერთი რომელიმე წარმოებულის $\frac{dC}{d\tau}$ ცოდნა.

როგორც (III. 3) გვიჩვენებს, ქიმიური რეაქციის სიჩქარეზე დიდ გავლენას ახდენს რეაგენტების კონცენტრაცია. ეს დებულება ემყარება შემდეგ კინეტიკურ მოვლენებს: რეაქციის მიმდინარეობისათვის აუცილებელი (მაგრამ არასაკმარისი) პირობაა რეაგენტების მოლეკულების ურთიერთშეჯახება, რომლის ინტენსივობა დროის ერთეულში დამოკიდებულია აღნიშნული მოლეკულების ერთმანეთთან სიახლოვეზე, ე. ი. რამდენადაც დიდი იქნება მათი კონცენტრაცია (და მცირე იქნება მანძილი მოლეკულათა შორის), იმდენად დიდი იქნება შეჯახებათა რიცხვი.

ამგვარად, **ყველა შემთხვევაში რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია მრეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციისა.** ეს მდგომარეობა საფუძვლად დაედო მასათა მუდმივობის კანონს, რომელიც განხილული (III. 1) რეაქციისათვის ასე გამოისახება

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A \cdot C_B, \qquad \text{(III.5)}$$

სადაც $k$ პროპორციულობის კოეფიციენტია, რომელსაც ეწოდება **ქიმიური რეაქციის სიჩქარის მუდმივა (კონსტანტა).**

ზოგადი რთული რეაქციისათვის

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \qquad \text{(III.6)}$$

მაგალითისათვის განვიხილოთ რეაქცია

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O,$$

სადაც მასათა მუდმივობის კანონი გამოისახება შემდეგნაირად:

$$w = k \cdot C_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot C_{O_2},$$

ან

$$w = k \cdot C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}.$$

როგორც აღვნიშნეთ, ქიმიური რეაქციები ბოლომდე, ე. ი. საწყისი ნივთიერებების მთლიან შეერთებამდე, არასდეს მიმდინარეობს. რეაქციის მიმდინარეობის პირველ მომენტებში ნარევი ხასიათდება საწყისი ნივთიერებების დიდი რაოდენობითა და მათი კონცენტრაციის მაღალი დონით, რეაქციის შემდგომ პროცესში კი ნივთიერებათა რაოდენობა და კონცენტრაცია მცირდება, ხოლო რეაქციის პროდუქტების რაოდენობა და კონცენტრაცია, შესაბამისად, იზრდება. რადგანაც მასათა მუდმივობის კანონით რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია კონცენტრაციებისა, მაშინ დროთა განმავლობაში პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე მცირდება, ხოლო უკურეაქციის სიჩქარე იზრდება. მყარდება ქიმიური წონასწორობა, რომელიც შეესაბამება საწყისი და რეაქციის პროდუქტების კონცენტრაციების სრულიად გარკვეულ შეფარდებას.

გამოვიყენოთ მასათა მუდმივობის კანონი და მოვძებნოთ კონცენტრაციების შეფარდება ქიმიური წონასწორობის მომენტში.

ავიღოთ იგივე ზოგადი რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს $T = \text{const}$ დროს

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD.$$

პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე

$$w_1 = k_1 \cdot C^a_A \cdot C^b_B; \qquad \text{(III.7)}$$

მაგრამ რეაქცია შექცევადია—პირდაპირი რეაქციის პარალელურად მიმდინარეობს შებრუნებული რეაქცია $C$ და $D$ პროდუქტების დაშლისა საწყის $A$ და $B$ ნივთიერებებად. დაშლის სიჩქარე

$$w_2 = k_2 \cdot C^c{}_C \cdot C^d{}_D, \tag{III.8}$$

სადაც $k_2$ უკურეაქციის სიჩქარის მუდმივაა; $c$ და $d$ მიღებული ნივთიერებების მოლების რიცხვია; $C_C$ და $C_D$—მიღებულ ნივთიერებათა კონცენტრაციები.

$A$ და $B$ ნივთიერებათა $C$ და $D$ ნივთიერებებად გარდაქმნის რეაქციის ჯამური სიჩქარე ტოლია პირდაპირი და უკურეაქციების სიჩქარეთა სხვაობისა, ე. ი.

$$w = w_1 - w_2 = k_1 \cdot C^a{}_A \cdot C^b{}_B - k_2 \cdot C^c{}_C \cdot C^d{}_D.$$

რეაქციის პირველ მომენტებში, როცა $C_A$ და $C_B$ კონცენტრაციები მეტია $C_C$ და $C_D$ კონცენტრაციებზე, სიჩქარე $w_1 > w_2$, ე. ი. დროთა განმავლობაში რეაქციის მიმდინარეობის შედეგად საწყისი ნივთიერებების კონცენტრაციები მცირდება, პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე კლებულობს, ხოლო უკურეაქციის სიჩქარე მიღებული პროდუქტების რაოდენობისა და კონცენტრაციების ზრდის შესაბამისად მატულობს. ამგვარად, ჯამური სიჩქარე თანდათან მცირდება და საბოლოოდ დადგება მომენტი, როცა იგი უტოლდება ნულს. ამ დროს $w_1 = w_2$, ანუ რეაქცია იქნება წონასწორობის მდგომარეობაში და

$$k_1 \cdot C^b{}_A \cdot C^b{}_B = k_2 \cdot C^c{}_C \cdot C^d{}_D, \tag{III.9}$$

საიდანაც მოცემული ტემპერატურისათვის ($T$=const) გვექნება

$$K_C = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C^a{}_A \cdot C^b{}_B}{C^c{}_C \cdot C^d{}_D}, \tag{III.10}$$

აქ $C^a{}_A$, $C^b{}_B$, $C^c{}_C$ და $C^d{}_D$ წარმოადგენენ მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებს წონასწორობის მომენტში.

$K_C$ სიდიდეს ეწოდება ქიმიური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა (კონსტანტა), რომელიც საშუალებას გვაძლევს წონასწორობის მომენტში, გარდა მორეაგირე ნივთიერებათა რაოდენობისა, გამოვთვალგარიშოთ რეაქციის პროცესში შესრულებული მაქსიმალური მუშაობა და ვიპოვოთ რეაქციის ქიმიური ნათესაობის ზღვარი.

წონასწორობის მუდმივას განსაზღვრისას უნდა დავიცვათ წესი, რომლის თანახმადაც რეაქციის სტექიომეტრული განტოლების მარცხენა მხარეს მოთავსებულ ნივთიერებათა კონცენტრაციები უნდა შევიტანოთ (III. 10) გამოსახულების მრიცხველში, ხოლო განტოლების მარჯვენა მხარეს განლაგებულ ნივთიერებათა კონცენტრაციები—მნიშვნელში.

წონასწორობის მუდმივას ხშირად გამოსახავენ აგრეთვე აირების ნარევის პარციალური წნევით და აღნიშნავენ $K_p$-ს. მას იყენებენ ტექნიკურ გაანგარიშებებში, რადგანაც უშუალოდ აირებს შორის ან მათი მონაწილეობით მიმდინარე ქიმიურ რეაქციებში აირების ნარევის შედგენილობა ჩვეულებრივ გამოისახება მოცულობითი წილით ან პროცენტობით, რომლებიც პარციალური წნევის პროპორციულია. იმის მიხედვით, თუ როგორაა გამოსახული წონასწორობის მუდმივა ($K$ იღებს განსაკუთრებულ რიცხვით მნიშვნელობას. ზოგად შემთხვევაში $K_C$ და $K_p$-ს მნიშვნელობანი ერთმანეთის ტოლი არ არის, რის გამოც საჭიროა ვიპოვოთ მათ შორის შეფარდება.

ნარევში შემავალი ყველა აირისათვის შეიძლება დაეწეროთ წონასწორობის განტოლება

$$p_i V = n_i RT, \tag{III.11}$$

სადაც $P_i$ არის ნარევში აირების პარციალური წნევა;
$V$—ნარევის საერთო მოცულობა;
$n_i$—აირის მოლების რიცხვი;
$R$—აირის უნივერსალური მუდმივა;
$T$—ტემპერატურა, რომლის დროსაც მიმდინარეობს რეაქცია.
ბოლო განტოლებიდან ვღებულობთ

$$P_i = \frac{n_1}{V} RT = C_i RT, \tag{III.12}$$

სადაც $C_i = \frac{n_i}{V}$ აირის კონცენტრაციაა.
აღნიშნული განტოლების გამოყენებით გვექნება

$$C_i = \frac{p_i}{RT}. \tag{III.13}$$

თუ (III.10) განტოლებაში ჩავსვამთ $C_i$-ს მნიშვნელობას, მივიღებთ

$$K_C = \frac{C^a{}_A \cdot C^b{}_B}{C^c{}_C \cdot C^d{}_D} = \frac{\frac{p^a{}_A}{(RT)^a} \cdot \frac{p^b{}_B}{(RT)^b}}{\frac{p^c{}_C}{(RT)^c} \cdot \frac{p^d{}_D}{(RT)^d}}. \tag{III.14}$$

საიდანაც

$$K_C = \frac{{}^a{}_A \cdot p^b{}_B}{p^c{}_C \cdot p^d{}_D} (RT)^{c+d-a-b}, \tag{III.15}$$

ან

$$K_C = K_P \cdot (RT)^{\Delta n}, \tag{III.16}$$

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{-\Delta n}, \tag{III.17}$$

სადაც $K_P = \frac{p^a{}_A \cdot p^b{}_B}{p^c{}_C \cdot p'{}_D}$ წონასწორობის მუდმივაა, გამოსახული აირების პარციალური წნევებით; $\Delta n = c + d - a - b$—აირების მოლების რიცხვების ალგებრული ჯამი, რომელიც გვიჩვენებს რეაქციის შედეგად მოლების რიცხვის მატებას ან შემცირებას. (III. 15) და (III. 16) განტოლებებიდან ჩანს, რომ $K_C$ და $K_P$ მუდმივები ერთმანეთის ტოლი არ არის. მხოლოდ კერძო შემთხვევაში, როდესაც რეაქციის მიმდინარეობის დროს მოლების რიცხვი უცვლელია ($\Delta n = O$), წონასწორობის მუდმივებს $K_P$ და $K_C$ აქვთ ერთნაირი მნიშვნელობა

$$K_C = K_P. \tag{III.18}$$

განვიხილოთ მაგალითი: განვსაზღვროთ ნარევის შედგენილობა წონასწორობის მომენტში შემდეგი რეაქციისათვის

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2,$$

თუ ცნობილია, რომ $T=930{,}5^\circ$ აბს. ტემპერატურაზე, წონასწორობის მუდმივა $K_C=1$ და რეაქციამდე ნარევში არის თითო მოლი CO და $H_2O$; დავუშვათ, წონასწორობის მომენტისათვის ირეაგირა CO ნივთიერების $x$ მოლმა, ე. ი. გვექნება $(1-x)$ მოლი. რადგანაც ნივთიერებები რეაგირებენ ეკვივალენტური რაოდენობით, ამიტომ ირეაგირა აგრეთვე $H_2O$ ნივთიერების $x$ მოლმა, ე. ი. ნარევში დავრჩება $(x-1)$ მოლი. რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება $x$ მოლი $CO_2$-ისა და $x$ მოლი $H_2$-ისა.

ჩავთვალოთ ნარევის მოცულობა $V$-ს ტოლად. მაშინ წონასწორობის მომენტში გვექნება კონცენტრაციები

$$C_{CO}=\frac{1-x}{V}; \qquad C_{CO_2}=\frac{x}{V};$$

$$C_{H_2O}=\frac{1-x}{V}; \qquad C_{H_2}=\frac{x}{V}.$$

წონასწორობის მუდმივა იქნება

$$K_C=\frac{C_{CO}\cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2}\cdot C_{H_2}}=\frac{(1-x)\ (1-x)}{x\cdot x}=\frac{(1-x)^2}{x^2}.$$

$K_C=1$ პირობისათვის

$$1=\frac{(1-x)^2}{x^2},$$

საიდანაც

$$x=\frac{1}{2}.$$

ამგვარად, წონასწორობის მომენტისათვის ნარევს ექნება შემდეგი შედგენილობა

$$CO=\frac{1}{2}\ \text{მოლი}; \qquad H_2O=\frac{1}{2}\ \text{მოლი};$$

$$CO_2=\frac{1}{2}\ \text{მოლი}; \qquad H_2=\frac{1}{2}\ \text{მოლი}.$$

გ ანგსაზღვროთ იმავე რეაქციაში მონაწილე აირის შედგენილობა წონასწორობის მომენტისათვის. თუ ცნობილია, რომ $t=986\ ^\circ C$ ტემპერატურაზე წონასწორობის მუდმივა $K_p=1{,}60$ და მოცულობაში აირის საწყისი შედგენილობა ტოლია:

$$r_{CO}=10\ \%; \qquad r_{H_2O}=15\%; \qquad r_{CO_2}=1\%; \qquad r_{N_2}=62\%.$$

აზოტი, როგორც ინერტული აირი, რეაქციაში არ მონაწილეობს. აღვნიშნოთ CO და $H_2O$ ნივთიერებების მთელი მოცულობიდან რეაგირებული პროცენტული რაოდენობა $x$-ით.

წონასწორობის მომენტისათვის ნარევის შედგენილობა იქნება:

$$CO=r_{CO}-x; \qquad H_2O=r_{H_2O}-x; \qquad H_2=r_{H_2}+x; \qquad N_2=\frac{r_{N_2}}{100\ \%}.$$

რადგანაც პარციალური წნევები პროპორციულია მოცულობითი ნაწილებისა:

$$(p_i = r_i\, p_{CM}), \qquad p_{CO} = \frac{r_{CO} - x}{100} \cdot p_{CM}; \quad p_{H_2O} = \frac{r_{H_2O} - x}{100} \cdot p_{CM};$$

$$p_{H_2} = \frac{r_{H_2} + x}{100} \cdot p_{CM}; \quad p_{CO_2} = \frac{r_{CO_2} + x}{100} \cdot p_{CM}.$$

შემდგომში

$$C_i = \frac{p_i}{RT},$$

$$C_{CO} = \frac{r_{CO} - x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT}; \qquad C_{H_2} = \frac{r_{H_2} + x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT};$$

$$C_{H_2O} = \frac{r_{H_2O} - x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT}; \qquad C_{C_2O} = \frac{r_{C_2O} + x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT}.$$

კონცენტრაციის მიღებული მნიშვნელობანი ჩავსვათ წონასწორობის მუდმივას ფორმულაში. მხედველობაში მივიღოთ, რომ $K_P = K_C$ (რადგანაც $\Delta n = 0$):

$$K_P = K_C = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}} = \frac{\frac{r_{CO} - x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT} \cdot \frac{r_{H_2O} - x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT}}{\frac{r_{H_2} + x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT} \cdot \frac{r_{CO_2} + x}{100} \cdot \frac{p_{CM}}{RT}} =$$

$$= \frac{(r_{CO} - x)\ (r_{H_2O} - x)}{(r_{H_2} + x)\ (r_{CO_2} + x)}.$$

ჩავსვათ მოცემული სიდიდეები:

$$1{,}60 = \frac{(10 - x)\ (15 - x)}{(1 + x)\ (12 + x)},$$

საიდანაც

$$x^2 - 25x + 150 = 1{,}60(x^2 + 13x + 13);$$

$$x = 2{,}65.$$

ამგვარად, წონასწორობის მომენტში ნარევი შედგება

$$CO = 10 - 2{,}65 = 7{,}35\%;$$
$$H_2O = 15 - 2{,}65 = 12{,}35\%;$$
$$H_2 = 1 + 2{,}65 = 3{,}65\%;$$
$$CO_2 = 12 + 2{,}65 = 14{,}65\%;$$
$$N_2 = 62\%.$$

რადგანაც $x$ დადებითია, რეაქცია მიმდინარეობს მარცხნიდან მარჯვნივ, ე. ი. $H_2$ და $CO_2$ წარმოქმნისაკენ.

## § III.2. ჰეტეროგენული რეაქციები

ზემოთ განხილული ფიზიკურ-ქიმიური წონასწორობები ეკუთვნიან ეგრეთწოდებულ ჰომოგენურ, ანუ ერთგვაროვან სისტემებს (მაგალითად, მხოლოდ აიროვან ან მხოლოდ თხევად მდგომარეობაში მყოფ ნივთიერებათა სისტემები).

აიროვანი მდგომარეობის წონასწორობის კანონების გამოყენებით შეგვიძლია გავსაზღვროთ ქიმიური წონასწორობის შეფარდებანი ჰეტეროგენული ანუ არაერთგვაროვანი გარემოს მქონე პროცესებისათვის. ჰ ე ტ ე რ ო გ ე ნ უ ლ ი ე წ ო დ ე ბ ა რ ა მ დ ე ნ ი მ ე სხვადასხვა ფ ა ზ ი ს ა გ ა ნ შ ე მ დ გ ა რ ს ი ს ტ ე მ ა ს, ე. ი. მორეაგირე ნივთიერებანი იმყოფებიან განსხვავებულ ფაზურ მდგომარეობაში. არსებობს ფაზების კომბინაციის სხვადასხვა შესაძლებლობა: მყარი ფაზა—აიროვანი ფაზა, თხევადი ფაზა—აიროვანი ფაზა ან მყარი ფაზა——თხევადი ფაზა. საილუსტრაციოდ განვიხილოთ მასათა მუდმივობის კანონის გამოყენების საფუძველზე ჰეტეროგენულ რეაქციაში კალციუმის კარბონატის დისოციაცია (ან წარმოქმნა)

$$CaO_{(მ)} + CO_{2(ა)} \rightleftarrows CaCO_{3(მ)}.$$

ამ შემთხვევაში გვაქვს ორი მყარი ($CaO$ და $CaCO_3$) და ერთი აიროვანი ფაზები ($CO_2$). ყველა მყარ ან თხევად ნივთიერებას მუდმივი ტემპერატურის დროს გააჩნია ორთქლის დრეკადობა. სხვანაირად, ყოველი მყარი ან თხევადი ფაზა აიროვანი ფაზის შემადგენლობაში წარმოქმნის გაჯერებულ ორთქლს, რომლის წნევაც მყარი ან თხევადი ნივთიერების თანაობით $T = \text{const}$ დროს რჩება მუდმივი, რადგანაც აიროვან ფაზაში წნევის კლება იწვევს დამატებით ორთქლებას, ხოლო ზრდა——კონდენსაციას. ამგვარად, $T = \text{const}$ დროს წონასწორობის შედეგად გაჯერებული ორთქლის წნევა კონდენსატსა და ორთქლს შორის რჩება მუდმივი. ამასთან დაკავშირებით, მყარი ან თხევადი ნივთიერებების აიროვანი კონცენტრაციაც მუდმივი იქნება.

აღვნიშნოთ პარციალური წნევები: $p_{CaCO_3}$, $p_{CaO}$ და $p_{CO_2}$. მაშინ მასათა მუდმივობის კანონი მოცემულ ტემპერატურაზე გამოისახება

$$K_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}.$$

რადგანაც $CaCO_3$ და $CaO$ იმყოფებიან კონდენსირებულ მდგომარეობაში და $p_{CaCO_3}$ და $p_{CaO}$ მუდმივებია $T = \text{const}$ დროს, ამიტომ

$$K_p' = p_{CO_2}.$$

ამგვარად, წნევა $p_{CO_2}$ ყოველ აღებულ ტემპერატურაზე კალციუმის კარბონატისა და კალციუმის ჟანგისაგან დამოუკიდებლად უნდა იყოს მუდმივი სიდიდე.

ანალოგიურ შედეგს მივიღებთ რეაქციიდან, სადაც მორეაგირე ნივთიერებათაგან მხოლოდ ერთი იმყოფება აიროვან მდგომარეობაში. ასეთ შემთხვევაში დისოციაციის აიროვანი პროდუქტის წნევამ მიიღო დ ი ს ო ც ი ა ც ი ი ს დ რ ე კ ა დ ო ბ ი ს სახელწოდება.

თუ $p_{CO_2} < K_p'$, ე. ი. არა გვაქვს $CO_2$ წონასწორული წნევა, მაშინ წარმოებს $CaCO_3$-ის დისოციაცია; თუ $p_{CO_2} > K_p'$, მაშინ ხდება $CaCO_3$-ის წარმოქმნა. ორივე შემთხვევაში სისტემა მიდის წონასწორულ მდგომარეობამდე, როცა $K_p' = p_{CO_2}$. ტემპერატურის ცვლილება იწვევს დისოციაციის დრეკადობის ცვლილებას.

## § 111.3. წონასწორობის მუდმივა და თერმული დისოციაცია

როგორც ცნობილია, ბევრი ნივთიერება მაღალი ტემპერატურის ზეგავლენით იშლება შემადგენელ ნაწილებად; ტემპერატურის ზრდის შესაბამისად დაშლის დისოციაციის ხარისხიც იზრდება. დისოცირებული ნივთიერების რიცხობრივ მა-

ხასიათებლად მიჩნეულია დისოციაციის ხარისხი—$\alpha$, რომელიც წარმოადგენს ნივთიერების დაშლის შედეგად მიღებული მოლეკულების რიცხვის შეფარდებას დაშლამდე არსებული მოლეკულების რიცხვთან. ამ შეფარდებას ეწოდება დისოციაციის კოეფიციენტი ($i$).

გამოვარკვიოთ დამოკიდებულება $i$ და $\alpha$ მაჩვენებლებს შორის.

დავუშვათ, რომ რეაქციის დასაწყისში გვქონდა $n$ რაოდენობის მოლეკულა. დისოციაციის შედეგად დაიშალა $n\alpha$ მოლეკულა. თუ ყოველი მოლეკულა იშლება $m$ მოლეკულად, მაშინ ახლადწარმოშობილ მოლეკულათა რიცხვი იქნება $m\alpha n$. ხოლო დაუშლელი მოლეკულებისა $n-n\alpha$. ამგვარად, რეაქციის დასასრულს დარჩება სულ $n-n\alpha+m\alpha n$ მოლეკულა;

აქედან

$$i=\frac{n-n\alpha+m\alpha n}{n}=1-\alpha+m\alpha=1+\alpha(m-1),$$

ან

$$\alpha=\frac{i-1}{m-1}. \qquad \text{(III.19)}$$

ამგვარად, თუ $\alpha$-ს შეუძლია მიიღოს მნიშვნელობა 0-დან (დისოციაცია არ მიმდინარეობს) 1-მდე (მთლიანი დისოციაცია), მაშინ $i$, შესაბამისად, იღებს მნიშვნელობას 1-დან $m$-მდე; რეაქციის სახეობის მიხედვით $m$-ს შეუძლია მიიღოს ნებისმიერი მნიშვნელობა.

ქიმიური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა შესაძლოა გამოისახოს დისოციაციის ხარისხით $\alpha$, რის შედეგად მივიღებთ დამოკიდებულებას $K=f(\alpha)$; ამ ფორმულის საშუალებით წყდება მთელი რიგი ტექნიკური საკითხებისა.

$K$ და $\alpha$ შორის შეფარდებას, რომელიც რეაქციის სახეობაზეა დამოკიდებული, ყოველთვის გააჩნია თავისი განსაკუთრებული მნიშვნელობა. მოვნახოთ ეს შეფარდებები მხოლოდ რამდენიმე დამახასიათებელი რეაქციისათვის.

დისოციაციის ხარისხსა და წონასწორობის მომენტზე წნევისა და მოცულობის გავლენის ხასიათის მიხედვით ყველა რეაქცია შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად:

1) რეაქციები მოლების რიცხვის შემცირებით ($\Delta n<0$);

2) რეაქციები მოლების რიცხვის ზრდით ($\Delta n>0$);

3) რეაქციები მოლების რიცხვის უცვლელობით ($\Delta n=0$).

განვიხილოთ თითოეული მათგანი ცალ-ცალკე.

1. რეაქციები, რომლებსაც ახლავს მოლების რიცხვის შემცირება $-\Delta n<0$.

მაგალითისათვის ავიღოთ რეაქცია $p$ და $T=\text{const}$ დროს:

$$2H_2+O_2\rightleftarrows 2H_2O.$$

წონასწორობის მუდმივა $K_c$ განისაზღვრება განტოლებით

$$K_c=\frac{C^2_{H_2}\cdot C_{O_2}}{C^2_{H_2O}}.$$

დავუშვათ, რომ გარკვეულ ტემპერატურაზე დისოციაციის ხარისხი ტოლია $\alpha$-სი. თუ $\alpha$ ხარისხის გარკვეული ნაწილი—$H_2O$-ს ყოველი მოლი—იშლება $H_2$ და $O_2$, წონასწორობის მომენტში დაგვრჩება $(1-\alpha)$ ერთი მოლისაგან, ხოლო $2\cdot(1-$

—α)—ორი მოლისაგან. შესაბამისად წარმოიქმნება 2α მოლი $H_2$-ისა და α მოლი $H_2$-ისა. ამგვარად, წონასწორობის მომენტში ნარევის შედგენილობა ასეთია:

$$H_2O = 2(1-\alpha);$$
$$H_2 = 2\alpha;$$
$$O_2 = \alpha$$
$$\text{სულ } (2+\alpha).$$

რადგანაც $p_i = r_i p$, გვექნება შემდეგი შეფარდებები:

$$p_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \cdot p; \qquad p_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot p; \qquad p_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot p.$$

წონასწორობის მომენტში გვექნება შემდეგი კონცენტრაციები:

$$C_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{RT} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \cdot \frac{p}{RT};$$

$$C_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{RT} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot \frac{p}{RT};$$

$$C_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot \frac{p}{RT}.$$

ჩავსვათ მიღებული მნიშვნელობანი $K_C$-ს განტოლებაში:

$$K_C = \frac{C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{H_2O}} = \frac{\frac{4\alpha^2}{(2+\alpha)^2} \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)^2 \cdot \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot \frac{p}{RT}}{\frac{4(1-\alpha)^2}{(2+\alpha)^2} \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)^2},$$

ან

$$K_C = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)^2} \cdot \frac{p}{RT}. \qquad \text{(III.20)}$$

მოვნახოთ წონასწორობის მუდმივა $K_p$:

$$K_C = K_p (RT)^{\Delta n}.$$

განხილული რეაქციისათვის $\Delta n = c + d - a - b = 2 - 2 - 1 = -1$. ამგვარად,

$$K_C = K_p (RT)^{-1},$$

ან

$$K_p = K_C RT.$$

თუ ბოლო განტოლებაში ჩავსვამთ მიღებულ $K_C$ მნიშვნელობას, გვექნება

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)^2}. \qquad \text{(III.21)}$$

თუ იმავე რეაქციას განვიხილავთ $V$, $T = \text{const}$ დროს, მივიღებთ $K_C = f(\alpha)$ დამოკიდებულებას, რომლის საშუალებითაც შესაძლოა განვსაზღვროთ მოცულობის გავლენა წონასწორობის მდგომარეობაზე. ამ შემთხვევაში აღვნიშნოთ $H_2O$ მოლების რიცხვი α-თი, რომლის ყოველი მოლი წონასწორობის მომენტისათვის დაშლილია. მაშინ ამ მომენტში $H_2O$-სორი მოლიდან დაგვრჩება $2 \cdot (1-\alpha)$ მოლი

წყლის ორთქლი და წარმოიქმნება $H_2$-ის $2\alpha$ მოლი და $O_2$-ის $\alpha$ მოლი. წონასწო-
რობის დროს აირების კონცენტრაცია იქნება

$$C_{H_2O}=\frac{2(1-\alpha)}{V};\qquad C_{H_2}=\frac{2\alpha}{V};\qquad C_{O_2}=\frac{\alpha}{V}.$$

თუ ამ მონაცემებს ჩავსვამთ $K_C$ ფორმულაში, მივიღებთ

$$K_C=\frac{4\alpha^2\cdot\alpha\cdot V^2}{V^2\cdot V\cdot 4(1-\alpha)^2}=\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2}\cdot\frac{1}{V}. \qquad \text{(III.22)}$$

(III. 21) და (III. 22) ფორმულების საშუალებით ჩვენ შეგვიძლია ვიმსჯელოთ, თუ
რა გავლენას ახდენს ნივთიერებათა წნევა და მოცულობა მათს დისოციაციაზე.

რეაქციებში $\Delta n<0$ დროს წნევის გაზრდით ნივთიერებების დისოციაცია მცი-
რდება და წონასწორობა გადაინაცვლებს მარჯვნივ, ხოლო მუდმივი წნევის დროს
მოცულობის გაზრდა მოქმედებს საწინააღმდეგო მიმართულებით.

2. რეაქციები, რომლებიც მიმდინარეობენ მოლე-
ბის რიცხვის ზრდით ($\Delta n>0$).

მაგალითისათვის ავიღოთ რეაქცია

$$2C+O_2\rightleftarrows 2CO.$$

ამ შემთხვევაში $\Delta n=2-1=1$.

წონასწორობის მუდმივა იქნება:

$$K_C=\frac{C_{O_2}}{C^2_{CO}}.$$

აღვნიშნოთ $\alpha$-თი CO-ს დაშლის შედეგად მიღებული ყოველი მოლის პროცენ-
ტული ნაწილი. მაშინ წონასწორობის მომენტისათვის მივიღებთ $2\cdot(1-\alpha)$ მოლ
CO, წარმოიქმნება $\alpha$ მოლი $O_2$ და ნარევში გვექნება

$$\begin{array}{r} CO=2(1-\alpha)\\ +\ O_2=\alpha\\ \hline \text{სულ } (2-\alpha)\end{array}$$

როცა $p=\text{const}$, მაშინ

$$C_{CO}=\frac{2(1-\alpha)}{2-\alpha}\cdot\frac{p}{RT};\qquad C_{O_2}=\frac{\alpha}{2-\alpha}\cdot\frac{p}{RT}.$$

ვიპოვოთ $K_C$:

$$K_C=\frac{C_{O_2}}{C^2_{CO}}=\frac{\alpha(2-\alpha)^2}{(2-\alpha)\cdot 4\cdot(1-\alpha)^2}\cdot\frac{p}{RT}\left(\frac{RT}{p}\right)^2,$$

ანუ

$$K_C=\frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)}\cdot\frac{RT}{p}. \qquad \text{(III.23)}$$

ვიპოვოთ $K_p$:

$$K_C=K_p(RT)^{\Delta n},$$

საიდანაც

$$K_p=\frac{K_C}{RT}=\frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2}\cdot\frac{1}{p}. \qquad \text{(III.24)}$$

თუ იმავე რეაქციას გახვიხილავთ $T, V = \text{const}$ დროს და $\alpha$-თი აღვნიშნავთ CO-ს მოლების რაოდენობას, რომელიც წონასწორობის მომენტისათვის დაიშალა C და $O_2$ მოლებად, მაშინ

$$C_{CO} = \frac{2(1-\alpha)}{V}; \qquad C_{O_2} = \frac{\alpha}{V}.$$

ვიპოვოთ $K_C$:

$$K_C = \frac{C_{O_2}}{C^2_{CO}} = \frac{\alpha \cdot V^2}{V \cdot 4 \cdot (1-\alpha)^2} = \frac{\alpha V}{4(1-\alpha)^2}. \qquad \text{(III.25)}$$

ეს შეფარდებები გვიჩვენებენ, რომ ერთი და იმავე ტემპერატურის შემთხვევაში წნევის გადიდება იწვევს დისოციაციის ხარისხის ზრდას, ხოლო მოცულობის გადიდება (როცა $p = \text{const}$) — დისოციაციის ხარისხის შემცირებას. ამგვარად, რეაქციებში, როცა $\Delta n > 0$, წნევის ზრდა ხელს უწყობს ნივთიერებათა დისოციაციას და წონასწორობა ინაცვლებს მარცხნივ ან პირიქით.

3. *რეაქციები, რომლებიც მიმდინარეობენ მოლების რიცხვის უცვლელობით* ($\Delta n = 0$).

მაგალითისათვის განვიხილოთ რეაქცია

$$C + O_2 = CO_2$$

დისოციაციის ხარისხი აღვნიშნოთ $\alpha$-თი, მაშინ

$$K_P = K_C = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \qquad \text{(III.26)}$$

როგორც ვხედავთ, წნევის ან მოცულობის ცვლილება ერთი და იმავე ტემპერატურის დროს არ მოქმედებს წონასწორობის მდგომარეობაზე.

## § III.4. რეაქციის მაქსიმალური მუშაობა და წონასწორობის მუდმივა

ქიმიური ნათესაობის ძალის გასაზომად აუცილებელია ქიმიური რეაქციის მიერ შესრულებული მაქსიმალური მუშაობის გათვალისწინება. ამ უკანასკნელის სიდიდე იქნება ქიმიური ნათესაობის საზომიც, ამასთან, რეაქცია მაქსიმალურ მუშაობას შეასრულებს იმ შემთხვევაში, თუ იგი თერმოდინამიკურად შექცევადია. რეაქციის მაქსიმალური მუშაობის სიდიდე შესაძლოა განისაზღვროს წონასწორობის მუდმივას მეშვეობით. მათ შორის კავშირი შეიძლება მოიძებნოს სხვადასხვა ხერხით, რომელთაგან ყველაზე ამომწურავ პასუხს გვაძლევს ჰოლანდიელი ფიზიკოსისა და ქიმიკოსის ვანტ-ჰოფის მიერ წარმოყენებული ახალი თეორია ქიმიური ნათესაობის შესახებ.

ქიმიური ნათესაობის საზომად ვანტ-ჰოფმა წამოაყენა მაქსიმალური მუშაობა, ე. ი. თავისუფალი ენერგიის ცვლილება, როცა რეაქცია მიმდინარეობს $V = \text{const}$ პირობებში

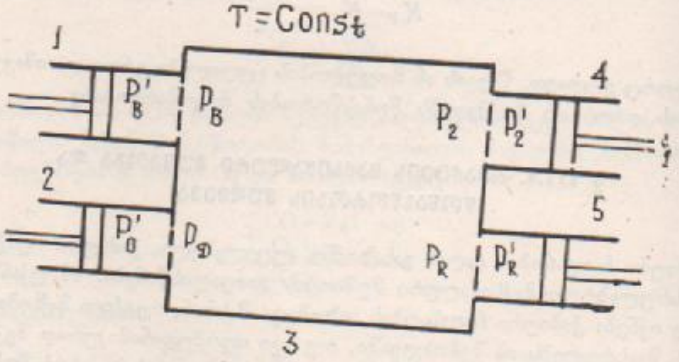
$$A_V = -\Delta F,$$

ან თერმოდინამიკური პოტენციალის ცვლილება, როცა რეაქცია მიმდინარეობს $p = \text{const}$ პირობებში

$$A_P = -\Delta Z.$$

მაქსიმალური მუშაობა აკმაყოფილებს ნათესაობის მახასიათებელი სიდიდ
მართ წამოყენებულ ყველა მოთხოვნას: 1. იგი არ არის დამოკიდებული
ციის მიმდინარეობაზე საერთოდ, დამოკიდებულია მხოლოდ ნივთიერებათა
სებებზე; 2. მის ნიშანს განსაზღვრავს რეაქციის მიმართულება დადებით
მალური მუშაობის შესრულებისაკენ; 3. იგი განსაზღვრავს იმ ენერგიის სი
რომელიც საჭიროა სისტემის რეაქციის შეჩერებისათვის, ე. ი. ქიმიური ნა
ბის ძალების გადასალახავად; 4. მისი სიდიდე განსაზღვრავს წონასწორობის
მივას.

ბოლო დებულების დასამტკიცებლად განვსაზღვროთ რომელიმე ქიმ
რეაქციის მაქსიმალური მუშაობის შესაძლებლობა. ამისათვის განვიხილოთ
რეთწოდებული „წონასწორობის ყუთი“ ან სხვანაირად — „ვანტ-ჰოფის ყუთ
(ნახ. III,1). ეს არის ჰიპოთეზური მოდელი, რომელიც საშუალებას გვაძ
ყოველი ცალკეული საწყისი რეაგენტი გავაფართოოთ ან შევკუმშოთ ცილინ
ში (1) და (2) დგუშით საწყისიდან წონასწორულ წნევამდე. ყუთში გამოიყენ
სპეციალური სახურავები. შემდეგ, მხოლოდ ერთი ნივთიერებისათვის შეწ
დი ტიხრის გავლით რეაგენტი გადაიტანება მესამე რეზერვუარში (3), სადაც
თავსებულია ყოველი რეაგენტის ნარევი, რომელთა პარციალური წნევა ეთან
ბა წონასწორულს. რეაქციის შედეგად მიღებული ნივთიერებანი მსგავსი ტიხ
საშუალებით გადმოიყვანება ცილინდრებში (4) და (5), სადაც წონასწორულ წნ
ვამდე ისინი ფართოვდებიან ან იკუმშებიან ცალ-ცალკე. რეზერვუარში (3) ნ
თიერებათა რაოდენობა იმდენად დიდია, რომ ამა თუ იმ ნივთიერების შეყვანა
გამოყვანა არ იწვევს კონცენტრაციის ან წნევის ცვლილებას.




ნახ. III.1. ვანტ-ჰოფის ყუთი.

ყველა იზოთერმული და შექცევადი მუშაობის შეჯამებით შესაძლოა მივიღოთ
რეაქციის მაქსიმალური მუშაობა.

ზემოაღნიშნულის. უფრო ცხადსაყოფად განვიხილოთ რეაქცია

$$bB + dD \rightleftarrows gG + rR + \bar{Q},$$

სადაც $B$, $D$, $G$ და $R$ არის აირისმაგვარი ნივთიერებები, რომელთაც შეუძლიათ
ურთიერთრეაგირება;

$b$, $d$, $g$ და $r$—განტოლების სტექიომეტრული კოეფიციენტები;

$\bar{Q}$—რეაქციის თბური ეფექტი მოცემულ ტემპერატურაზე.

გავსაზღვროთ რეაქციის მაქსიმალური მუშაობა. აღვნიშნოთ ნივთიერებათა
წონასწორული პარციალური წნევები $p_B$, $p_D$, $p_G$ და $p_R$-ით. ამასთან, დავუშ-

ვათ, რომ ამ ნივთიერებათა სისტემის რომელიღაც არაწონასწორული მდგომარეობა ხასიათდება პარციალური წნევებით $p_B'$, $p_D'$, $p_G'$ და $p_R'$ და ეს მდგომარეობა მივიღოთ საწყისად. სისტემა დროთა განმავლობაში გადავა წონასწორულ მდგომარეობაში. თუ ამ გადასვლას განვახორციელებთ იზოთერმულად ან შექცევით, მივიღებთ მაქსიმალურ მუშაობას.

დგუშის (1) მეშვეობით $B$ ნივთიერების $b$ მოლი გადაგვყავს $p'_B$-დან $p_B$ წნევამდე, რის შემდეგაც შეგვყავს რეზერვუარში (3). ამ დროს სრულდება მუშაობა

$$A_1 = bRT \ln \frac{p'_B}{p_B}.$$

შემდგომ დგუშის (2) მეშვეობით $D$ ნივთიერების $d$ მოლი გადაგვყავს $p_D'$-დან $p_D$ წნევამდე, რის შემდგომ შეგვყავს რეზერვუარში (3). შესრულებული მუშაობა

$$A_2 = dRT \ln \frac{p_D'}{p_D}.$$

დგუშის (4) მეშვეობით რეზერვუარიდან (3) გამოგვყავს წარმოქმნილი $g$ მოლი $G$ ნივთიერებისა და შემდგომ გადაგვყავს $p_G'$-დან $p_G$ წნევამდე, შესრულებული მუშაობა

$$A_3 = gRT \ln \frac{p_G}{p'_R}.$$

$R$ ნივთიერების $r$ მოლი გადაგვყავს დგუშის (5) მეშვეობით $p_R$-დან $p_R'$ წნევამდე, რომლის დროსაც შესრულებული მუშაობა

$$A_4 = rRT \ln \frac{p_R}{p'_R}.$$

შევაჯამოთ ყველა მუშაობა, რაც შესრულდა სისტემის წონასწორული მდგომარეობისაკენ გადასვლის დროს:

$$A_p = -\Delta Z = bRT \ln \frac{p_B'}{p_B} + dRT \ln \frac{p_D'}{p_D} + gRT \ln \frac{p_G}{p_G'} + rRT \ln \frac{p_R}{p'_R} =$$

$$= RT \ln \frac{(p'_B)^b \cdot (p'_D)^d}{(p'_G)^g \cdot (p'_R)^r} - RT \ln \frac{p_B^b \cdot p_D^d}{p_G^g \cdot p_R^r}.$$

რადგანაც

$$K_p = \frac{p_B^b \cdot p_D^d}{p_G^g \cdot p_R^r},$$

ხოლო

$$\ln \frac{(p_B')^b \cdot (p_D')^d}{(p_G')^g \cdot (p_R')^r} = b \ln p_B' + d \ln p_D' - g \ln p_G' - r \ln p_R' =$$

$$= \sum \nu \ln p_i';$$

ამდენად,

$$A_p = -\Delta Z = RT (\sum \nu \ln p_i' - \ln K_p). \qquad \text{(III.27)}$$

ეს განტოლება გამოიყენება რეაქციებისათვის, როცა $p = \text{const}$. როცა რეაქცია მიმდინარეობს $V = \text{const}$, მაშინ

$$A_v = -\Delta F = RT (\sum \nu \ln C_i' - \ln K_C). \qquad \text{(III.28)}$$

თუ $b+d=g+r$, ე. ი. თუ რეაქცია მიმდინარეობს მოლების უცვლელობით ($\Delta n=0$), მაშინ $K_P=K_C$ და, მაშასადამე, $A_P=A_V$. მაგრამ ზოგად შემთხვევაში $A_P \neq A_V$.

(III, 27) და (III, 28) განტოლებებს ეწოდებათ ქ ი მ ი უ რ ი რ ე ა ქ ც ი ი ზ ო თ ე რ მ ი ს ან ვ ა ნ ტ - ჰ ო ფ ი ს ი ზ ო თ ე რ მ ი ს გ ა ნ ტ ო ლ ე ბ ა. ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ ქიმიური ნათესაობა არ წარმოადგენს ნივთიერებათა უცვლელ თვისებას; იგი იცვლება პარციალური წნევის, კონცენტრაციისა და ტემპერატურის ცვლილებათა შესაბამისად.

თუ $A_P=-\Delta Z$ და $A_V=-\Delta F$ დადებითი სიდიდეებია, მაშინ

$$A_P=-\Delta Z>0 \text{ და } A_V=-\Delta F>0$$

და

$$\sum \nu \ln p_i' > \ln K_P \text{ და } \sum \nu \ln C_i' > \ln K_C.$$

ეს ნიშნავს, რომ

$$\frac{(p_B')^b \cdot (p_D')^d}{(p_G')^g \cdot (p_R')^r} > \frac{p_B^b \cdot p_D^d}{p_G^g \cdot p_R^r}$$

და

$$\frac{(C_B')^c \cdot (C_D')^d}{(C_G')^g \cdot (C_R')^r} > \frac{C_B^b \cdot C_D^d}{C_G^g \cdot C_R^r}.$$

მაშასადამე, არაწონასწორულ მდგომარეობაში მყოფი სისტემა ისწრაფვის წონასწორობისაკენ. ამასთან, $B$ და $D$ ნივთიერებების კონცენტრაციები და პარციალური წნევები მცირდება და რეაქცია მიმდინარეობს მარცხნიდან მარჯვნივ.

თუ რეაქციის მაქსიმალური მუშაობა $A_P=-\Delta Z$ ან $A_V=-\Delta F$ უარყოფითია, მაშინ $A_P=-\Delta Z=0$ და $A_V=-\Delta F<0$. აქედან

$$\sum \nu \ln p_i' < \ln K_P \text{ და } \sum \nu \ln C_i' < \ln K_C,$$

საიდანაც

$$\frac{(p_B')^b \cdot (p_D')^d}{(p_G')^g \cdot (p'_R)^r} < \frac{p_B^b \cdot p_D^d}{p_G^g \cdot p_R^r}$$

$$\frac{(C_B')^b \cdot (C_D')^d}{(C_G')^g \cdot (C_R')^r} < \frac{C_B^b \cdot C_D^d}{C_G^g \cdot C_R^r}$$

ამგვარად, არაწონასწორობიდან სისტემა გადადის წონასწორობაში; ამასთან, $G$ და $R$ ნივთიერებათა კონცენტრაციები და პარციალური წნევები მცირდება და რეაქცია გადაინაცვლებს მარჯვნიდან მარცხნივ. რამდენადაც ნაკლებია მაქსიმალური მუშაობა, სისტემა მით უფრო ინარჩუნებს წონასწორობის მდგომარეობას და ქიმიურ ნივთიერებათა ურთიერთნათესაობაც მეტია.

თუ მაქსიმალური მუშაობა ნულის ტოლია, ეს ნიშნავს, რომ

$$\sum \nu \ln p_i' = \ln K_P \text{ და } \sum \nu \ln C_i' = \ln K_C$$

და

$$\frac{(p_B')^b \cdot (p_D')^d}{(p_G')^g \cdot (p'_R)^r} = K_P \text{ და } \frac{(C'_R)^b \cdot (C_D')^d}{(C_G')^g \cdot (C_R')^r} = K_C,$$

ე. ი. სისტემა იმყოფება წონასწორულ მდგომარეობაში.

რეაქციის მაქსიმალური მუშაობის გამოანგარიშების გასამარტივებლად აიღება ნივთიერებათა ისეთი საწყისი კონცენტრაცია და წნევა, რომლებიც გამოსახულებებს $\sum \nu \ln C_i'$ და $\sum \nu \ln p_i'$ გარდაქმნიან ნულად. თუ ვიგულისხმეთ, რომ $C_i = 1$ და $p_i = 1$, მაშინ

$$A^\circ_C = -RT \ln K_C, \tag{III.29}$$

$$A^\circ_P = -RT \ln K_P. \tag{III.30}$$

ამ ბოლო გამოსახულებებით განისაზღვრება მაქსიმალური მუშაობები, რაც მიღებულია ქიმიური ნათესაობის საზომად. სწორედ ისინი ფიგურირებენ ფიზიკურ-ქიმიური სიდიდეების ცხრილებში. $A^\circ_C$ და $A^\circ_P$-ს ეწოდება ნორმალური ნათესაობის განტოლება.

## § III.5. წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება და მათი საანგარიშო განტოლებანი

ქიმიური წონასწორობა და, რა თქმა უნდა, მისი კონსტანტაც იცვლება ტემპერატურის ცვლასთან ერთად.

რეაქციის იზოთერმის განტოლების (III. 27) დიფერენცირება ტემპერატურით გვაძლევს

$$\frac{dA_P}{dT} = -\frac{d\Delta Z}{dT} = R \sum \nu \ln p_i' - R \ln K_P - RT \frac{d \ln K_P}{dT}.$$

თუ ჰიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებაში

$$A_P = \overline{Q} + T \frac{dA_P}{dT} = -\Delta H + T \frac{dA_P}{dT}$$

ჩავსვამთ მიღებულ $A_P$ და $\frac{dA_P}{dT}$ მნიშვნელობებს, მივიღებთ

$$RT \sum \nu \ln p_i' - RT \ln K_P = \overline{Q}_P + RT \sum \nu \ln p_i' - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT},$$

საიდანაც

$$\overline{Q}_P = -\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}.$$

ეს განტოლება, რომელსაც უწოდებენ ვანტ-ჰოფის განტოლებას, ჩაიწერება შემდეგი სახით

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\overline{Q}_P}{RT^2}, \tag{III.31}$$

ან

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{III.32}$$

მუდმივი მოცულობის დროს მიმდინარე რეაქციისათვის

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\overline{Q}_V}{RT^2}, \tag{III.33}$$

ან

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = -\frac{\Delta U}{RT^2}.$$

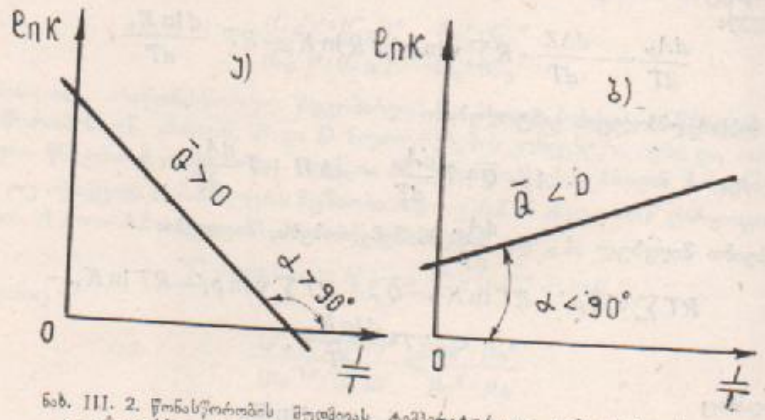
მიღებული განტოლებები გამოსახავენ კავშირს წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურასა და რეაქციის თბურ ეფექტს შორის.

(III, 31) და (III, 32) განტოლებები აკმაყოფილებენ პირობას, როცა $p$ = const და ეწოდება ქ ი მ ი უ რ ი რ ე ა ქ ც ი ი ს ი ზ ო ბ ა რ ი ს გ ა ნ ტ ო ლ ე ბ ა. ეს განტოლებები წარმოდგენილია დიფერენციალური სახით. მათი ინტეგრირება მოგვცემს

$$d \ln K = \frac{\overline{Q}}{RT}\, dT,$$

სადაც $K = K_p$ (თუ $\overline{Q} = \overline{Q}_p$) ან $K = K_c$ (თუ $\overline{Q} = \overline{Q}_v$).

ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ რეაქციის წონასწორობის კონსტანტას ლოგარითმი დამოკიდებულია ტემპერატურის შებრუნებულ მნიშვნელობაზე $(1/T)$. ამასთან, თუ $\overline{Q} > 0$, ე. ი. რეაქცია ენდოთერმულია, მაშინ გრაფიკზე დახრილი სწორი ხაზი აბსცისის ღერძის დადებით მიმართულებასთან ქმნის ბლაგვ კუთხეს და გვიჩვენებს, რომ ტემპერატურის ზრდით იზრდება წონასწორობის მუდმივა. თუ $\overline{Q} < 0$, ე. ი. რეაქცია ეგზოთერმულია, მაშინ აღნიშნულ გრაფიკზე წარმოიქმნება მახვილი კუთხე, რაც გვიჩვენებს, რომ მუდმივა იზრდება ტემპერატურის შემცირებით (ნახ. III, 2).




ნახ. III. 2. წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება: ა—ეგზოთერმული ($\overline{Q} > 0$) და ბ—ენდოთერმული ($\overline{Q} < 0$) რეაქციებისათვის.

აშკარაა, ტემპერატურის ზრდა ყოველთვის იწვევს რეაქციის გადაადგილებას ენდოთერმული მიმართულებით. ეს არის კერძო შემთხვევა ლე-შატელიეს მიერ შემუშავებული შემდეგი პრინციპისა: წონასწორობაში მყოფი ყოველი ფიზიკურ-ქიმიური სისტემა ისწრაფვის შეინარჩუნოს თავისი მდგომარეობა—წონასწორობა. ამიტომ არის, რომ ყოველი გარე ძალის მოქმედების შედეგად სისტემის შიგნით წარმოიქმნება გარკვეული პროცესები, რომლებიც უპირისპირდებიან აღნიშნულ ზემოქმედებას და ცდილობენ ჩაახშონ იგი. ქიმიური რეაქციის იზობარის და იზოქორის განტოლებების ინტეგრირებით შესაძლოა მივიღოთ ქიმიური რეაქციის თბური ეფექტის გამოსათვლელი განტოლება ორი სხვადასხვა ტემპერატურის დროს:

$$d \ln K = \frac{\overline{Q}}{RT^2}\, dT, \qquad \int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{Q}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

თუ ტემპერატურული ინტერვალი $T_2 - T_1$ არაა დიდი, რეაქციის თბური ეფექტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე შესაძლოა უგულებელვყოთ.

მაშინ

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = \frac{\overline{Q}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T^2}\right),$$

ან

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\overline{Q}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}. \qquad \text{(III.36)}$$

ეს განტოლება უფრო მოსახერხებელი იქნება თუ გავითვალისწინებთ, რომ $\ln A = 2{,}303 \lg A$ და $R = 1{,}987$, მაშინ

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\overline{Q}(T_2 - T_1)}{4.574\, T_1 \cdot T_2}. \qquad \text{(III.37)}$$

ჩვენ ადრე მივიღეთ განტოლება, რომელიც გამოსახავდა დამოკიდებულებას

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3.$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ ამ დამოკიდებულებას, (III, 37) განტოლების ინტეგრირების დროს გვექნება:

$$d \ln K = \frac{\overline{Q}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

და

$$\int d \ln K = \int \frac{1}{R}\left(\overline{Q}_0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3\right)\frac{dT}{T},$$

ბოლო ამ უკანასკნელიდან მივიღებთ

$$\ln K = \frac{\overline{Q}_0}{R} + \frac{\Delta\alpha \ln T}{R} + \frac{\Delta\beta T}{2R} + \frac{\Delta\gamma T^2}{2 \cdot 3 \cdot R} + \text{const}. \qquad \text{(III.38)}$$

ამ დამოკიდებულებას ეწოდება ქიმიური რეაქციის იზოქორის ან იზობარის გაშლილი განტოლება, რომლის ჩასმა ნორმალური ნათესაობის ზოგად განტოლებაში გვაძლევს

$$A^0 = \overline{Q}^0 - \Delta\alpha T \ln T - \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 - \Delta\gamma \frac{T^3}{2 \cdot 3} - RT \cdot \text{const}. \qquad \text{(III.39)}$$

## § III.6. ქიმიური რეაქციის კინეტიკა

ქიმიური კინეტიკა წარმოადგენს მოძღვრებას ქიმიური რეაქციების სიჩქარეებზე, რაც, როგორც აღვნიშნეთ, დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ცვლილებაზე დროის ერთეულში და პროპორციულია სიჩქარის მუდმივასი. მაგალითად, რეაქციისათვის

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD.$$

ზემოთ განხილულის თანახმად, მარცხნიდან მარჯვნივ მიმდინარე რეაქციის სიჩქარე იქნება

$$w_1 = k_1 \cdot C^a_A \cdot C^b_B,$$

ხოლო შებრუნებული რეაქციისა

$$w_2 = k_2 \cdot C^c_C \cdot C^d_D.$$

საერთოდ, ყველა რეაქცია შექცევადია, აქედან ყოველი ქიმიური სისტემა დროთა განმავლობაში უნდა მიდიოდეს დინამიკურ წონასწორულ მდგომარეობამდე, როცა პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე ტოლი იქნება შებრუნებული რეაქციის სიჩქარისა. ყოველი ქიმიური რეაქცია არ მიმდინარეობს ბოლომდე, ე. ი. მორეაგირე ნივთიერებათა მთლიანად გაქრობამდე.

რომ უფრო ნათელი გახდეს ქიმიური კინეტიკის არსი, უპირველეს ყოვლისა განვიხილოთ ცალმხრივ შეუქცევადი რეაქციები, რომელთათვისაც, მასათა მოქმედების კანონის თანახმად, რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია პირდაპირი გარდაქმნების სიჩქარის მუდმივასი და საწყის ნივთიერებათა კონცენტრაციებისა დროის გარკვეულ ერთეულში.

მონაწილე მოლეკულების რიცხვის მიხედვით, განასხვავებენ რეაქციის სამ სახეს:

1) მ ო ნ ო მ ო ლ ე კ უ ლ უ რ ი, ანუ პირველი რიგის რეაქციები. ამ დროს მხოლოდ ერთი სახის მოლეკულა განიცდის გარდაქმნას და რეაქციის განტოლების სტექიომეტრიული კოეფიციენტები ერთის ტოლია.
ამგვარი რეაქციის სქემაა

$$A \rightarrow B + C + \ldots$$

2) ბ ი მ ო ლ ე კ უ ლ უ რ ი, ანუ მეორე რიგის რეაქციები. აქ მონაწილეობს სხვადასხვა სახის ორი ან ერთი სახის ორი მოლეკულა. ამასთან, რეაქციის განტოლების სტექიომეტრული კოეფიციენტი ტოლია 2-ისა. მაგალითად,

$$A + B \rightarrow C + D \ldots$$

3) ტ რ ი მ ო ლ ე კ უ ლ უ რ ი, ანუ მესამე რიგის რეაქციები. მონაწილეობს ერთი ან სხვადასხვა სახის სამი მოლეკულა. ამასთან, რეაქციის განტოლების სტექიომეტრული კოეფიციენტი ტოლია 3-ისა. მაგალითად,

$$A + B + C \rightarrow D + E + \ldots.$$

უფრო მაღალი რიგის რეაქციები პრაქტიკაში თითქმის არ გვხვდება, რის გამოც მათ არ შევეხებით.

განვიხილოთ ჩამოთვლილი რეაქციები ცალ-ცალკე, სახეობათა მიხედვით.

**მონომოლეკულური რეაქციები**. პირველი რიგის რეაქციები გვხვდება როგორც სუფთა ქიმიური გარდაქმნების დროს, ასევე სინათლისა და ელექტრული დენის ზემოქმედებით მოლეკულების პირველადი დაშლის პროცესებში. პირველადი რეაქციების ჯგუფს მიეკუთვნება აგრეთვე რადიოაქტიური ელემენტების დაშლა.

ქიმიური პროცესებიდან პირველი რიგის რეაქციები მიმდინარეობს რთულ მოლეკულებში.

მაგალითისათვის განვიხილოთ ზემოთ მოყვანილი ზოგადი სახის რეაქცია. თუ აღვნიშნავთ საწყისი ნივთიერების ($A$) კონცენტრაციას $C$-თი, ხოლო დროის ყოველ გარკვეულ მომენტს $\tau$-თი, მაშინ სიჩქარე იქნება

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = kC. \qquad \text{(III.40)}$$

რადგანაც სიჩქარის მუდმივა დამოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურაზე, მაშინ (III, 40) განტოლების ინტეგრირება მუდმივ ტემპერატურაზე მოგვცემს

$$-\frac{dC}{C}=kd\tau$$

და

$$-\ln C=k\tau+D, \qquad \text{(III.41)}$$

სადაც $D$ ინტეგრირების მუდმივაა. ამ დამოკიდებულების განსაზღვრისათვის დავუშვათ, რომ საწყის მომენტში, ე. ი. როცა $\tau=O$, $A$ ნივთიერების კონცენტრაცია ტოლია $C_0$, და ჩავსვათ ამ ბოლო შეფარდებაში $C=C_0$ და $\tau=O$, მივიღებთ

$$D=-\ln C_0;$$

ამიტომ

$$-\ln C=k\tau-\ln C_0,$$

საიდანაც

$$k=\frac{1}{\tau}\ln\frac{C_0}{C}. \qquad \text{(III.42)}$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ მონომოლეკულური რეაქციის სიჩქარის მუდმივას განზომილებაა $k=1/წამი$. პრაქტიკული მიზნებისათვის ხელსაყრელია კინეტიკის მუდმივა გამოვსახოთ მოლების რიცხვით. ამისათვის სისტემის მოცულობა აღვნიშნოთ $V$-თი, რომლის საწყის მომენტში ($\tau=O$) იმყოფება $a$ მოლი $A$ ნივთიერებისა. დავუშვათ, რომ $\tau$ წამში ირეაგირა $x$ მოლმა. მაშინ ამ მომენტისათვის $A$ ნივთიერების კონცენტრაცია იქნება

$$c=\frac{a-x}{V},$$

საიდანაც

$$\frac{dC}{d\tau}=-\frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{d\tau}.$$

ამ გამოსახულებათა ჩასმა (III. 40) ტოლობაში, მოგვცემს

$$\frac{dx}{d\tau}=k(a-x).$$

ინტეგრირების შედეგად კი გვექნება

$$\frac{dx}{a-x}=k\,d\tau$$

და

$$-\ln(a-x)=k\tau+D.$$

რადგანაც $\tau=O$ და $x=O$,

$$D=-\ln a;$$

ამიტომ

$$-\ln(a-x)=k\tau-\ln a$$

და

$$k=\frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x}. \qquad \text{(III.44)}$$

**ბიმოლეკულური რეაქციები.** მეორე რიგის რეაქციები შესაძლოა დაიყოს შე-
ერთების — $A+B \rightarrow AB$ და მიმოცვლის — $A+B \rightarrow C+D$ რეაქციებად. ამ
რეაქციები ხშირად მიმართულია აიროვანი ფაზებისათვის. აირის რეაქცი
ბიმოლეკულური ხასიათი აიხსნება აქტივაციის თეორიით. როგორც შემდგომ
ნება აღნიშნული, მოლეკულების არაყველა შეჯახებას მივყავართ რეაქციამდე
იმისათვის, რომ შეჯახებისას მოლეკულებმა გაანიცადონ ქიმიური გარდაქმნა, მათ
უნდა ახასიათებდეთ აქტივაცია გარკვეული ოდენობის ენერგიის შესაძენად. რო-
გორც გამოკვლევები გვიჩვენებენ, რეაქციის აქტივაციის ყოველი პროცესი (ბევ-
რე გამონაკლისით) მიმდინარეობს მოლეკულების ჩვეულებრივი ორმაგი შეჯახე-
ბით. ამიტომ, თუ რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება მხოლოდ აქტივაციის პრო-
ცესით, მაშინ ყოველთვის არის შესაძლებელი, რომ რეაქცია განხილულ იქნეს რო-
გორც ბიმოლეკულური.

ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარე, კინეტიკის ძირითადი დებულების თანა-
მად, ასე გამოისახება

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_1 \cdot C_2. \qquad \text{(III.45)}$$

კერძოდ, ერთნაირი საწყისი კონცენტრაციებისათვის გვექნება

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^2,$$

ან

$$-\frac{dC}{C^2} = kd\tau$$

და

$$\frac{1}{C^2} = k\tau + D. \qquad \text{(III.46)}$$

როცა $\tau = O$, საწყისი კონცენტრაცია $C = C_0$ და

$$D = \frac{1}{C_0} \quad \text{და} \quad \frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0};$$

მაშინ

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right),$$

ან

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}. \qquad \text{(III.47)}$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ ბიმოლეკულური რეაქციის მუდმივას განზომილე-
ბას წარმოადგენს $k = \frac{\text{ზ}^3}{\text{მოლი} \cdot \text{წამი}}$.

არაერთნაირი საწყისი კონცენტრაციების შემთხვევაში მართებულია განტ-
ოლება (III, 45), რომლის ინტეგრირებას მივყავართ შემდეგ სახემდე

$$k\tau = \frac{1}{C_0' - C_0''}(\ln C_1 - \ln C_2) + D.$$

რადგანაც $\tau = 0$, $C_1 = C_0'$ და $C_2 = C_0''$, მაშინ

$$D = \frac{1}{C_0' - C_0''} (\ln C_0'' - \ln C_0').$$

ჩასმის შედეგად გვექნება

$$k\tau = \frac{1}{C_0' - C_0''} \ln \frac{C_0'' \cdot C_1}{C_0' \cdot C_2}$$

ან

$$k\tau = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{C_0' - C_0''} \ln \frac{C_0'' \cdot C_1}{C_0' \cdot C_2}. \qquad \text{(III.48)}$$

პრაქტიკული სიმარტივისათვის მიღებული ფორმულები გამოისახება მოლების რიცხვით.

აღვნიშნოთ სისტემის მოცულობა $V$-თი, რეაქციამდე პირველი რეაგენტის რაოდენობა $a$ და მეორე რეაგენტისა $b$ მოლებით. დავუშვათ, რომ $\tau$ მომენტისათვის ირეაგირა მოცემული ნივთიერების $x$ მოლმა: მაშასადამე, დაგვრჩა $(a-x)$ მოლი პირველისა და $(b-x)$ მოლი მეორე ნივთიერებისა. რეაგენტების კონცენტრაცია $\tau$ მომენტისათვის შეადგენს

$$C_1 = \frac{a-x}{V} \quad \text{და} \quad C_2 = \frac{b-x}{V}.$$

$\frac{dC}{d\tau}$ სიდიდე იღებს მნიშვნელობას

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{dC_1}{d\tau} = \frac{dC_2}{d\tau} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{d\tau}.$$

ჩავსვათ ბოლო გამოსახულება (III. 45) განტოლებაში

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{V} (a-x)(b-x) = k'(a-x)(b-x), \qquad \text{(III.49)}$$

სადაც $k'$ არის მუდმივა მუდმივი მოცულობის დროს. ინტეგრირების შედეგად გვექნება

$$k'\tau = \frac{1}{a-b} [\ln (a-x) - \ln (b-x)] + D.$$

როცა $\tau = 0$, $x = 0$,

$$D = \frac{1}{a-b} (\ln b - \ln a),$$

მაშინ

$$k' = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \qquad \text{(III.50)}$$

ერთნაირი საწყისი კონცენტრაციების შემთხვევაში, ე. ი. თუ დავუშვებთ, რომ $a = b$, ფარდობა მარტივდება, (III. 45) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$\frac{dx}{d\tau} = k'(a-x)^2,$$

რომლის ინტეგრირებითა და ინტეგრირების მუდმივას განსაზღვრით გვ

$$k' = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}. \qquad \text{(III.}$$

**ტრიმოლეკულური რეაქციები.** მესამე რიგის რეაქციები გვხვდება შედარ
იშვიათად, რადგანაც მათი წარმოშობა შესაძლოა მხოლოდ სამი მოლეკულის
დროული შეჯახებით, რისთვისაც ძალზე მცირე ალბათობა არსებობს.

მესამე რიგის რეაქციის კინეტიკის ძირითადი განტოლებაა

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3. \qquad \text{(III.52}$$

თუ საწყისი კონცენტრაციები ტოლია, მაშინ განტოლება (III. 52) მარტივდება
ღებულობს სახეს

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^3.$$

ცვლადების გაყოფითა და ინტეგრირებით მივიღებთ

$$-\frac{dC}{C^3} = k\,d\tau \quad \text{და} \quad \frac{1}{2C^2} = k\tau + D.$$

როცა $\tau = O$, $C = C_0$, მაშინ

$$D = \frac{1}{2C_0^2},$$

ამგვარად, გვექნება

$$\frac{1}{2C^2} = k\tau + \frac{1}{2C_0^2},$$

საიდანაც

$$k = \frac{1}{2\tau}\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right). \qquad \text{(III.53}$$

მესამე რიგის რეაქციის სიჩქარის მუდმივას განზომილებას წარმოადგენს
$k = მ^6/მოლი^2 \cdot წამი$.

გამოვსახოთ მიღებული შეფარდებები მოლების რიცხვით. აღვნიშნოთ სის
ტემის მოცულობა $V$-თი. დავუშვათ, რომ ამ მოცულობაში საწყის მომენტში იმ
$a$ მოლი სამივე მორეაგირე ნივთიერებისა. $\tau$ მომენტისათვის ორეაგირა აღნიშნულ
ნივთიერებათა $x$ მოლმა; მაშასადამე, დაგვრჩა $(a-x)$ მოლი ყოველი ნივთიერებისა; გვექნება

$$C_0 = \frac{a}{V}; \qquad C = \frac{a-x}{V}; \qquad \frac{dC}{d\tau} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{d\tau}.$$

(III,52) განტოლებაში ამ დამოკიდებულებათა ჩასმით მივიღებთ

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{V^2}(a-x)^3.$$

აღვნიშნოთ $k' = \frac{k}{V^2}$ (როცა $V = \text{const}$), მაშინ

$$\frac{dx}{d\tau} = k'(a-x)^3.$$

ინტეგრირების შედეგად გვექნება

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k'\tau + D.$$

როცა $\tau = 0$, $x = 0$, მაშინ

$$D = \frac{1}{2a^2}.$$

ჩასმის შედეგად მივიღებთ

$$k' = \frac{1}{2\tau}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]. \qquad \text{(III.54)}$$

არათანაბარი საწყისი კონცენტრაციებისათვის ($C_1 = a - x$; $C_2 = b - x$; $C_3 = d - x$) მიიღება ძალზე რთული შეფარდებები და დიფერენციალური განტოლება იღებს სახეს

$$\frac{dx}{d\tau} = k^1 (a-x)(b-x)(d-x).$$

რთული ინტეგრირების შედეგად კი გვექნება

$$k' = \frac{1}{\tau} \frac{1}{(a-x)(b-x)(d-x)} \left[ (b-d) \ln \frac{a}{a-x} + (d-a) \ln \frac{b}{b-x} + \right.$$
$$\left. + (a-b) \ln \frac{d}{d-x} \right]. \qquad \text{(III.55)}$$

## § III.7. შექცევადი რეაქციები

ყველა ზემოთ მოყვანილი შემთხვევა მართებული იყო ცალმხრივი, შეუქცევადი რეაქციებისათვის. განვიხილოთ შემთხვევა, როცა რეაქცია შექცევადია, ე. ი. რეაქცია არ მიდის ბოლომდე.

დავუშვათ, რომ გვაქვს შექცევადი რეაქცია

$$A + B + C + \ldots \rightleftarrows D + E + M + \ldots$$

რომელშიც პირდაპირი და უკურეაქციები მიმდინარეობს ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად.

$A$ ნივთიერების კონცენტრაციის კლების სიჩქარეს პირდაპირი რეაქციის შემთხვევაში წარმოადგენს

$$w_1 = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \cdot \ldots,$$

ხოლო ამავე $A$ ნივთიერების კონცენტრაციის ზრდის სიჩქარე უკურეაქციის შემთხვევაში არის

$$\omega_2 = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 \cdot C_D \cdot C_E \cdot C_M \ldots$$

$A$ ნივთიერების კონცენტრაციის კლების საერთო სიჩქარე (თუ კონცენტრაციების შეფარდება ისეთია, რომ $w_1 > w_2$), როგორც რეაქციის სიჩქარის საზომი, განისაზღვრება ტოლობით

$$-\frac{dC}{d\tau} = w_1 - w_2 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C - k_2 \cdot C_D \cdot C_E \cdot C_M. \qquad \text{(III.56)}$$

გარკვეულ დროში ორივე რეაქციის მიჰყავს სისტემა დინამიკური წონასწორობის მდგომარეობისაკენ, რომლის დროსაც პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე ტოლია უკურეაქციის სიჩქარისა, ხოლო საერთო სიჩქარე ტოლია ნულისა, ე. ი.

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C = k_2 \cdot C_D \cdot C_E \cdot C_M,$$

საიდანაც

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{C_A C_B C_C}{C_L \cdot C_K \cdot C_M}=K. \qquad \text{(III.}$$

ამ განტოლების თანახმად, რეაქციის წონასწორობის მუდმივა წარმოადგენს
საპირისპირო რეაქციის სიჩქარეების მუდმივების შეფარდებას.

განვიხილოთ პირველი და მეორე რიგის რეაქციები.

მონომოლეკულური შექცევადი რეაქციისათვის გვექნება

$$A \rightleftarrows B.$$

(III.56) განტოლების თანახმად,

$$-\frac{dC}{d\tau}=K_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B. \qquad \text{(III.}$$

დავუშვათ, რომ $V$ მოცულობაში $A$ და $B$ ნივთიერებათა საწყისი კონცენტრაციების მოლების რაოდენობა ტოლია $a$ და $b$-სი. $\tau$ მომენტისათვის საბოლოო პროდუქტად გარდაიქმნა $A$ ნივთიერების $x$ მოლი და ამდენივე მოლი წარმოიშვა $B$ ნივთიერებისა. ამგვარად, გვექნება $(a-x)$ მოლი $A$ და $(b+x)$ მოლი $B$ ნივთიერებისა, ე. ი.

$$C_A=\frac{a-x}{V}; \qquad C_B=\frac{b+x}{V}$$

და

$$\frac{dC}{d\tau}=\frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{d\tau}$$

ამ გამოსახულების ჩასმა (III. 56) განტოლებაში გვაძლევს

$$\frac{dx}{d\tau}=k_1(a-x)-k_2(b+x).$$

ინტეგრირების შედეგად მივიღებთ

$$k_1-k_2=\frac{1}{\tau}\cdot\ln\frac{\dfrac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2}}{\dfrac{k_1a-k_2b}{k_1-k_2}-x}. \qquad \text{(III.5}$$

თუ საწყის მომენტში—$\tau=0$—გვქონდა მხოლოდ ერთი $A$ ნივთიერება, ე. ი. $b=0$, მაშინ ეს ბოლო განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$k_1-k_2=\frac{1}{\tau}\cdot\ln\frac{a\dfrac{k_1}{k_1+k_2}}{a\dfrac{k_1}{k_1-k_2}-x}. \qquad \text{(III.6}$$

წონასწორობის მომენტისათვის გვექნება

$$k=\frac{k_2}{k_1}=\frac{a-x_\infty}{b+x_\infty}, \qquad \text{(III.61)}$$

სადაც $x_\infty$ წარმოადგენს წონასწორობის მომენტში რეაგირებულ ნივთიერებათა რაოდენობას.

ახლა განვიხილოთ ბიმოლეკულური შექცევადი რეაქცია

$$A+B \rightleftarrows C+D,$$

რომლისთვისაც

$$-\frac{dC}{d\tau}=k_1\cdot C_A\cdot C_B-k_2\cdot C_C\cdot C_D. \qquad \text{(III.62)}$$

დავუშვათ, რომ $V$ მოცულობაში გვაქვს $a$, $b$, $c$ და $d$ საწყისი მოლების რაოდენობა, ხოლო $\tau$ მომენტისათვის $(a-x)$, $(b-x)$, $(c+x)$ და $(d+x)$, მაშინ

$$\frac{dx}{d\tau}=k_1'(a-x)(b-x)-k_2'(c+x)(d+x). \qquad \text{(III.63)}$$

სიმარტივისათვის დავუშვათ, რომ საწყის მომენტში გვქონდა მხოლოდ $A$ და $B$ ნივთიერებების ტოლი რაოდენობა ($a=b$ და $c=d=0$), მაშინ

$$\frac{dx}{d\tau}=k_1'(a-x)^2-k_2'x^2. \qquad \text{(III.64)}$$

ინტეგრირების შემდეგ გვექნება

$$k_1-k_2=\frac{1}{\tau(m_2-m_1)}\ln\frac{m_1(m_2-x)}{m_2(m_1-x)}, \qquad \text{(III.65)}$$

სადაც

$$m_1=\frac{a(1+\sqrt{k})}{1-k}, \qquad m_2=\frac{a(1-\sqrt{k})}{1-k}.$$

გარდა ამისა, წონასწორობის მომენტში გვაქვს ავრეთვე

$$K=\frac{k_2}{k_1}=\left(\frac{a-x_\infty}{x_\infty}\right)^2. \qquad \text{(III.66)}$$

## § III.8. რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

როგორც ცნობილია, რეაქციის სიჩქარის ცვლილებათა ზღვრები დიდია. სიჩქარის განტოლების თანახმად,

$$w=-\frac{dC}{d\tau}=K\cdot C_1\cdot C_2.$$

ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ცვლილება განისაზღვრება სიჩქარის მუდმივას ცვლილებით. ყველა რეაქციის განუყოფელი თვისებაა მისი სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. ძირითადად ტემპერატურის ზრდა იწვევს რეაქციის სიჩქარის ზრდას. გამონაკლისს წარმოადგენენ მხოლოდ რამდენიმე რეაქცია, როცა ტემპერატურის ზრდას ახლავს სიჩქარის მცირე ცვლილება, ან საწინააღმდეგო მიმართულებით მიმდინარეობა (მაგალითად, NO-ს $NO_2$-ად დაჟანგვა და სხვ.).

რეაქციის სიჩქარეზე ტემპერატურის ზეგავლენის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის შემოყავთ ეგრეთ წოდებული ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma$, რომელიც წარმოადგენს შეფარდებას

$$\gamma=\frac{k_{t+10}}{k_t}. \qquad \text{(III.67)}$$

აღნიშნული დამოკიდებულება გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ დიდდება რეაქციის სიჩქარე 10°C ტემპერატურის ზრდით. $\gamma$-ს ზრდის კანონზომიერება გვაძლევს საშუალებას ჩამოვაყალიბოთ შემდეგი მიახლოებითი წესი: ტემპერატუ-

რის ზრდა იწვევს რეაქციის სიჩქარის ორ-ს გადიდებას.

წონასწორობის შემთხვევისათვის

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{Q}{4.574 \cdot T^2},$$

მაგრამ

$$K = \frac{k_2}{k_1},$$

ამიტომ

$$\frac{d \lg k_2}{dT} - \frac{d \lg k_1}{dT} = \frac{Q}{4{,}574 \cdot T^2},$$

ან

$$\frac{d \lg k_2}{dT} - \frac{d \lg k_1}{dT} = \frac{A_2}{4{,}574 \cdot T^2} - \frac{A_1}{4{,}574 \cdot T^2},$$

სადაც $Q = A_2 - A_1$; მაშინ

$$\frac{d \lg k_2}{dT} = \frac{A_2}{4{,}574\, T^2} + D$$

და

$$\frac{d \lg k_1}{dT} = \frac{A_1}{4{,}574 \cdot T^2} + D,$$

ან ზოგად შემთხვევაში

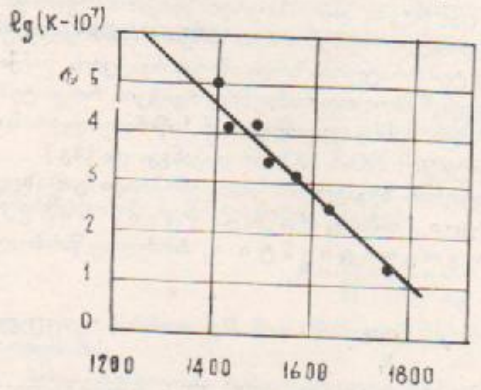
$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{A}{4{,}574 \cdot T^2} + D. \qquad \text{(III.}$$

ცდების საფუძველზე მიღებულია $D = 0$; მაშინ

$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{A}{4{,}574 \cdot T^2},$$

საიდანაც

$$\lg k = C - \frac{B}{T}. \qquad \text{(III.}$$




ნახ. III. 3. $\lg k$ და $\frac{1}{T}$-ს შორის დამოკიდებულება იოდური წყალბადის დაშლის დროს.

ეს განტოლება არ იძლევა ამომწურავ პასუხს, მაგრამ იგი ძირითადად ემთხვევა ცდების მონაცემებს. ამას ნათლად უჩვენებს გრაფიკი, რომელიც ნახ. III. 3-ზეა წარმოდგენილი, სადაც პირდაპირი ხაზი გამოსახავს დამოკიდებულებას $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ —მიღებულს (III. 69) განტოლებით. წერტილებით გამოსახულია $\lg k$-ს მნიშვნელობა, მიღებული ემპირიული გზით (იოდური წყალბადის დაშლით).

ამ დამოკიდებულებით შესაძლოა განვსაზღვროთ რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი. მაგალითად, ორი ტემპერატურისათვის $T_1$ და $T_2$ გვექნება

$$\lg k_1 = C - \frac{B}{T_1} \quad \text{და} \quad \lg k_2 = C - \frac{B}{T_2},$$

ან

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = B\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

და

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = B\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}.$$

მივიღოთ $T_2 = T_1 + 10$ და შევცვალოთ $T_1 \cdot T_2 = T^2_{საშ} = T^2$, მაშინ

$$\lg \frac{k_{t+10}}{k_t} = B\frac{10}{T^2},$$

ან

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{\frac{10B}{T^2}}. \qquad \text{(III.70)}$$

მიღებული დამოკიდებულება გვიჩვენებს, რომ სიჩქარის კოეფიციენტი საგრძნობლად იცვლება ტემპერატურის ცვლის შედეგად, ამასთან, ტემპერატურის ზრდით სიჩქარის აღნიშნული კოეფიციენტი მცირდება. ეს იმას მოწმობს, რომ ქიმიური რეაქციის სიჩქარე დაბალი ტემპერატურის პირობებში იზრდება უფრო ინტენსიურად, ვიდრე მაღალი ტემპერატურის დროს.

## § III.9. აქტივაციის თეორია

მასათა მუდმივობის კანონის თანახმად, რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია რეაქციის სიჩქარის მუდმივასი და კონცენტრაციისა. მაგალითად, ბიმოლეკულური რეაქციისათვის

$$w = k \cdot C_1 \cdot C_2.$$

ამ ფარდობის გამოყვანა დაფუძნებულია კინეტიკურ წარმოდგენებზე, რომლითაც რეაქცია შესაძლოა მხოლოდ მორეაგირე მოლეკულათა შეჯახებით; შეჯახების რიცხვი კი პროპორციულია კონცენტრაციისა.

მიუხედავად ამისა, კინეტიკა არ აღმოჩნდა საკმარისი რეაქციის მთელი რიგი თავისებურებების ასახსნელად. აღსანიშნავია, რომ არაყველა შეჯახებას მივყავართ ქიმიურ რეაქციამდე. შეჯახებების რიცხვი ვაკილებით მეტია მორეაგირე მოლეკულების რიცხვზე.

კინეტიკური თეორიის თანახმად, შეჯახებების რიცხვი იზრდება აბსოლუტური ტემპერატურის სიდიდიდან კვადრატული ფესვის პროპორციულად. გარდა ამისა, რეაქციათა ნაწილის მიმდინარეობის პროცესში შეინიშნება, რომ ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე რეაგენტები განუსაზღვრელად დიდი ხნის განმავლობაში ერთმანეთზე შეუმჩნევლად მოქმედებენ, ტემპერატურის ოდნავი გაზრდაც კი გავლენას ახდენს რეაგენტთა შეერთების ინტენსივობაზე, ხოლო მაღალი ტემპერატურის შემთხვევაში აღინიშნება ზოგიერთი რეაქციის ძალზე ჩქარი პროცესი. მაგალითად, $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. გვაქვს მეორე რეაქცია $2NO + O_2 = 2NO_2$, რომელიც ანალოგიუ-

რია პირველისა, მაგრამ იგი დაბალი ტემპერატურის პირობებში მიმდინარეობს ძალზე დიდი სიჩქარით.

ცხადია, რომ რეაქციის მიმდინარეობისათვის არაა აუცილებელი და საკმარისი პირობა მოლეკულების ურთიერთშეჯახება, ან ამ შეჯახებათა რიცხვის ზრდა—ტალიზი. მაშასადამე, ისმება კითხვა, ტემპერატურისაგან დამოუკიდებლად რა ვევს ერთი ტიპის რეაქციათა სიჩქარეებს შორის განსხვავებას?

ამჟამად ამ საკითხის ასახსნელად უფრო სწორ თეორიად აღიარებულია აქტივაციის თეორია, რომელიც წარმოადგენს მასათა მუდმივობის კანონის დამატებას. ამ თეორიას საფუძვლად უდევს ვარაუდი, რომ რეაქციამდე მივყავართ მხოლოდ ისეთ მოლეკულებს, რომლებიც იმყოფებიან განსაკუთრებულ მდგომარეობაში. ეს უკანასკნელი გულისხმობს შემდეგს: მოლეკულებს აქტივაციის მდგომარეობაში აქვთ უნარი რაღაც ენერგიის შეძენისა. არა ნებისმიერს, არამედ მხოლოდ ამგვარი ენერგიის გარკვეული მარაგის მქონე ატომებსა და მოლეკულებს შეუძლიათ გადაჯგუფება. ისინი ერთმანეთთან შეხვედრისას გამოყოფენ ენერგიას, რომელიც საკმარისია ქიმიური კავშირების დარღვევისათვის. ამ ენერგიას ეწოდება აქტივაციის ენერგია.

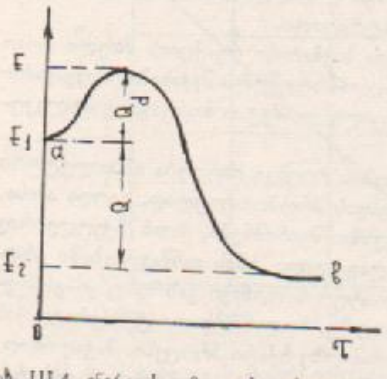
ამგვარად, აქტივაციის თეორიის თანახმად, რეაქციამდე მივყავართ ისეთი მოლეკულების შეჯახებებს, რომელთა ენერგიაც მეტია აქტივაციის ენერგიაზე ($Q_a$). ხშირ შემთხვევაში აქტივაციის ენერგია აჭარბებს შემჯახებელი მოლეკულების საშუალო ჯამურ ენერგიას. მაშასადამე, მხოლოდ განსაკუთრებულ აქტივირებულ მოლეკულებს შეუძლიათ მიგვეყვანონ ქიმიურ რეაქციებამდე.

აქტივაციის არსის გასარკვევად განვიხილოთ მეორე რიგის რეაქცია სითბოს გამოყოფით

$$AB+CD=AC+BD.$$

$A$, $B$, $C$ და $D$ წარმოადგენენ მორეაგირე ნივთიერებათა ატომებს.

რადგანაც რეაქცია ეგზოთერმულია, დასაწყისში (*a* მდგომარეობა, ნახ. III. 4) როცა $AB$ და $CD$ მოლეკულები ჯერ არ რეაგირებენ, სისტემის საწყისი ენერგია მეტია მის საბოლოო ენერგიაზე $E_2$ (*b* მდგომარეობა). რეაქციის თბური ეფექტი იქნება $Q=E_1-E_2$. აქედან გამომდინარეობს, რომ განხილული რეაქცია არა თუ არ მოითხოვს გარედან რაიმე ენერგიის დახარჯვას, არამედ, პირიქით —სისტემის რეაგენტების ქიმიური გარდაქმნის შედეგად გამოიყოფა სითბო. მიუხედავად ამისა, პროცესის ზოგიერთ მონაკვეთში მაინც საჭიროა გარე ენერგიის ჩარევა, რომლის გარეშეც შეუძლებელია ქიმიური კავშირების დარღვევა საწყისიდან ($A$—$B$) და ($C$—$D$) საბოლოო ($A$—$C$) და ($B$—$D$) მდგომარეობამდე, ე. ი. რომლის გარეშეც არ შეიძლება მოლეკულების გადანაცვლება $AB$ და $CD$-დან $AC$ და $BD$-ში. რეაგირების დაწყებისათვის საჭირო ენერგიას ეწოდება აქტივაციის ენერგია $Q_a$. შემდგომში, $AC$ და $BD$ მოლეკულების წარმოქმნისას, აქტივაციის ენერგია მთლიანად უბრუნდება სისტემას ატომებს შორის კავშირების წარმოქმნის შედეგად, რადგანაც ეს პროცესი მიმდინარეობს სითბოს გამოყოფით. ამგვარად,



ნახ. III.4. ენერგიის დამოკიდებულება დროზე.

მიუხედავად იმისა, რომ მორეაგირე სისტემა წარმოქმნის სითბოს, რეაქცია არ მოხდება მანამ, სანამ ენერგია $E_1$ არ გაიზრდება $Q_a$ ენერგიით, ე. ი. $E$ ენერგიამდე. თუ აქტივაციის ენერგიის ხარჯვა მოხდება, მაშინ რეაქცია განხორციელდება და სისტემა გამოყოფს თბური ეფექტის $Q$-ს ტოლ ენერგიას.

აქტივაციის ძირითად წყაროს წარმოადგენს მოლეკულების დიდი კინეტიკური ენერგია.

კინეტიკური თეორიის თანახმად, მოცემულ ტემპერატურაზე აირების მოლეკულებს შესაძლოა ახასიათებდეს განსხვავებული სიჩქარეები და, მაშასადამე, განსხვავებული კინეტიკური ენერგიები. რამდენადაც ნაკლებია აქტივაციის ენერგია $Q_a$, იმდენად მეტია აქტიურებული მოლეკულების რაოდენობა და მით უფრო სწრაფად მიმდინარეობს რეაქცია.

რამდენადაც მაღალია ტემპერატურა, იმდენად მეტია მოლეკულების მოძრაობის სიჩქარე, მათი კინეტიკური ენერგია და შეჯახებათა რიცხვი, რომელსაც მივყავართ რეაქციამდე. აქედან დასკვნა: ტემპერატურის მატება ზრდის რეაქციის სიჩქარეს.

როგორც ცნობილია, მოლეკულის ატომები შედგება დიდი რაოდენობით უარყოფითად დამუხტული ელექტრონებისა და დადებითად დამუხტული გულისაგან. ზოგიერთი პერიფერიის ელექტრონები სუსტად არიან დაკავშირებულნი გულთან. სხივური ენერგიის შთანთქმის, სხვა უცხო ელექტრონის ან მოლეკულების შეჯახების ზეგავლენის შედეგად პერიფერიის ელექტრონებს შეუძლიათ გავიდნენ თავიანთი ნორმალური ორბიტიდან და გადაინაცვლონ სხვაზე, რომელსაც შეესაბამება უფრო მაღალი პოტენციური ენერგია. ასეთი მოლეკულები აქტიურდებიან და აჩქარებენ ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობას.

დავუშვათ, რომ 1 სმ³ მორეაგირე ნარევში 1 წამში აირის მოლეკულების შეჯახებათა რიცხვს შეადგენს $Z_0$. ეს რიცხვი პროპორციულია რეაგენტების კონცენტრაციებისა და ახასიათებს ქიმიური რეაქციის სიჩქარეს $w_0$.

კინეტიკური თეორიის თანახმად, აირების მოლეკულების რიცხვი, რომელთა ენერგიებიც აღემატება $E$ ენერგიის მინიმუმს, განისაზღვრება ფარდობით

$$N_E = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(III.71)}$$

შეჯახებათა რიცხვი, რომელთა ენერგიაც აღემატება აქტივაციის ენერგიას, იქნება

$$Z = Z_0 \cdot e^{-\frac{Q_a}{RT}}. \qquad \text{(III.72)}$$

ამ ბოლო განტოლების თანახმად, რეაქციის სიჩქარეს ვიპოვით შემდეგი გამოსახულებით

$$Z = w = -\frac{dC}{d\tau} = Z_0 \cdot e^{-\frac{Q_a}{RT}}. \qquad \text{(III.73)}$$

ამგვარად, რეაქციის ნამდვილი სიჩქარე განისაზღვრება $Z_0$-სა და $e^{-\frac{Q_a}{RT}}$ გამოსახულების ნამრავლით, რაც დამოკიდებულია $T$ ტემპერატურისა და აქტივაციის ენერგიის $Q_a$-ს სიდიდეზე და ეწოდება აქტივაციის ფაქტორი. $Q_a$-ს დიდი მნიშვნელობის შემთხვევაში $-\frac{Q_a}{RT}$ წარმოადგენს მეტად მცირე წილადს და ამიტომ რეაქციის სიჩქარე ძალზე განსხვავდება შეჯახების რიცხვისაგან. $Q_a$-ს შემცირებით ეს განსხვავება მცირდება.

როგორც ცნობილია, რეაქციის სიჩქარე დიდად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე

$$\lg k = C - \frac{B}{T},$$

განვმარტოთ $C$ და $B$ არსი. აქტივაციის თეორიის გამოყენებით გვექნება

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{Q_0}{RT}},$$

გალოგარითმებით მივიღებთ

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{Q_0}{2{,}303RT},$$

ან

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{Q_0}{4{,}574 \cdot T}.$$

კინეტიკური თეორიის თანახმად, სიჩქარის მუდმივა პროპორციულია $\sqrt{T}$-სი. თუ უგულებელვყოფთ ტემპერატურის ამ მცირე გავლენას $k_0$-ზე და ჩავთვლით $Q_0 = \text{const}$, მაშინ წინა განტოლებასთან შედარება მოგვცემს

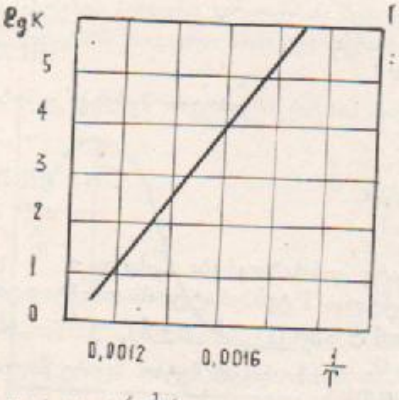
$$\lg k_0 = C \qquad \text{(III.74)}$$

და

$$\frac{Q_0}{4{,}574 \cdot T} = B. \qquad \text{(III.75)}$$

აქტივაციის რიცხობრივი მნიშვნელობანი შეიძლება განვსაზღვროთ ცდებით. ამ დროს იღებენ დამოკიდებულებას $lgk = f\left(\frac{1}{T}\right)$, რომელიც გრაფიკულად სწორია შემდეგი განტოლებით $\lg k = C - \frac{B}{T}$. ნიშნების შეცვლა მოგვცემს

$$-\lg k = -C + B\frac{1}{T}$$




ნახ. III.5. $lgk = f\left(\frac{1}{T}\right)$-ს დამოკიდებულების გრაფიკი.

და აიგება გრაფიკი (ნახ. III, 5) დამოკიდებულებისა

$$-\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

მაშინ კუთხის ტანგენსი, რომელსაც დახრილი წარმოქმნის აბსცისის ღერძთან, წარმოადგენს კუთხურ კოეფიციენტს, $B$, რაც ამგვარად შეიძლება განისაზღვროს: თუ (III, 75) განტოლების თანახმად,

$$B = \frac{Q_0}{4{,}574},$$

$$Q_0 = 4{,}574 \cdot B.$$

თავი IV

# ჰეტეროგენული ფაზური წონასწორობა

ჰეტეროგენულ სისტემებში, ერთი მხრივ, შესაძლოა ნივთიერებათა გარდაქმნა ერთი ფაზიდან მეორეში (აგრეგატული გარდაქმნა, მყარი სხეულების გახსნა და სხვ.), ხოლო, მეორე მხრივ—ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობა.

ჰეტეროგენული სისტემების წონასწორობას შეესაბამება ყველა ფაზის ცალკეული კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალთა წონასწორობა, აგრეთვე ერთი რომელიმე ფაზის თერმოდინამიკურ პოტენციალთა მინიმალური მნიშვნელობა ან, შესაბამის პირობებში, მთელი სისტემის ენტროპიის მაქსიმალური მნიშვნელობა. პრაქტიკაში სისტემის ჩვეულებრივ მდგომარეობას ქმნის მუდმივი ტემპერატურისა და წნევის პირობები, ამიტომ ჩვენ სისტემის ჰეტეროგენულ წონასწორობას შევაფასებთ მათი იზობარული პოტენციალით.

წონასწორობის შესწავლისას ვხვდებით ორ, პრინციპულად სხვადასხვა, შემთხვევას: თუ სისტემაში შედის თუნდაც ერთი ფაზა, რომლის შედგენილობაც წონასწორობასთან მიახლოების პროცესში იცვლება, მაშინ ამ ფაზისათვის შესაძლებელია წონასწორობის მუდმივას განსაზღვრა, რაც, თავის მხრივ, განსაზღვრავს მთელი სისტემის საბოლოო წონასწორულ მდგომარეობას. თუ სისტემა შედგება კონდენსირებულ მდგომარეობაში მყოფი ინდივიდუალური მხოლოდ ერთი, ნივთიერებისაგან, ე. ი. რეაქციის მსვლელობაში ფაზის შედგენილობა არ იცვლება, მაშინ წონასწორობის კონსტანტას ცნება ხდება შეუთანადებელი და რეაქცია მიდის ერთი რომელიმე ნივთიერების მთლიან გაქრობამდე. საერთო კანონზომიერებანი, რომელთაც ემორჩილება წონასწორული ჰეტეროგენული სისტემები, ემყარებიან ფ ა ზ ა თ ა წ ე ს ს, რომელიც შეიმუშავა ჰიფსმა 1876 წელს. ვიდრე ფაზათა წესს შევეხებოდეთ, განვიხილოთ ცნებები: „სისტემა“, „ფაზა“ და „კომპონენტი“.

## § IV.1. ძირითადი ცნებები და განმარტებანი

გარკვეული იზოლირებული მოცულობის ფიზიკურ-ქიმიური ან თერმოდინამიკური სისტემები, მოცემული ტემპერატურისა და წნევის პირობების მიხედვით, შესაძლოა დავყოთ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენულ სისტემებად.

ჰ ო მ ო გ ე ნ უ რ ი ეწოდება სისტემას, რომელსაც არ გააჩნია შინაგანი გამყოფი ზედაპირები, რის გამოც იგი არ იყოფა სხვადასხვა თვისებების მქონე ნაწილებად.

ჰ ე ტ ე რ ო გ ე ნ უ ლ ი ეწოდება სისტემას, რომელსაც შინაგანი გამყოფი ზედაპირები ჰყოფს სხვადასხვა თვისებების მქონე ნაწილებად.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები ყოველთვის ხასიათდება გარკვეული პარამეტრებით, რომელთაც სისტემის პ ა რ ა მ ე ტ რ ე ბ ი ეწოდება. ეს უკანასკნელი სისტემის დამახასიათებელი სიდიდეებია, რომლებიც იცვლებიან სისტემაზე უშუალოდ რაიმე ზემოქმედებით. ჩვეულებრივ პარამეტრებს წარმოადგენენ: ტემპერატურა, წნევა, მოცულობა და სისტემაში შემავალი კომპონენტების შეფარდება (ანუ კონცენტრაცია). ფ ა ზ ა ეწოდება სისტემის ერთსა და იმავე აგრეგატულ და მოდიფიკაციურ მდგომარეობაში მყოფ ჰომოგენურ ნაწილს ერთნაირი პარამეტრებით. აგრეგატული მდგომარეობის მიხედვით ფაზა შესაძლებელია იყოს მყარი, თხევადი და აიროვანი. მყარ ან თხევად მდგომარეობაში მყოფ ფაზებს უწოდებენ

კონდენსირებულს, ხოლო სისტემებს—კონდენსირებულ სისტემებს. აღნიშნულის საილუსტრაციოდ კარგი მაგალითია გარკვეულ ტემპერატურებზე წყლის სამი აგრეგატული მდგომარეობის არსებობა.

სისტემის შემადგენელი ნაწილები ეწოდება ქიმიურად ინდივიდუალურ ნივთიერებებს, რომლებიც შედიან მოცემულ სისტემაში და აქვთ დამოუკიდებლობის, იზოლირებულად არსებობის უნარი.

ნივთიერებას, რომლის კონცენტრაციაც განსაზღვრავს მოცემული წონასწორული სისტემის ფაზის შედგენილობას, ეწოდება დამოუკიდებელი შემადგენელი ნივთიერება ან სისტემის კომპონენტი. კომპონენტების რიცხვი ან ემთხვევა შემადგენელ ნივთიერებათა რიცხვს, ან მასზე ნაკლებია. ყოველი ფიზიკურ-ქიმიური სისტემის თვისებები განისაზღვრება არა იმით, თუ შემადგენელი ნივთიერების რა ჯგუფი გვაქვს შერჩეული კომპონენტების სახით, არამედ ამ უკანასკნელთა რიცხვით, ე. ი. ყველაზე ძირითადია სისტემაში კომპონენტების რიცხვის განსაზღვრა.

კომპონენტების რიცხვი, რომლისგანაც შედგება მოცემული სისტემა, ტოლია სისტემის შემადგენელი ნაწილების რიცხვისა, შესაძლო რეაქციების რიცხვის გამოკლებით, ე. ი.

$$K = r - p,$$

სადაც $K$ არის კომპონენტების რიცხვი; $r$—შემადგენელ ნაწილთა რიცხვი და $p$—შესაძლო რეაქციების რიცხვი.

სხვანაირად, ეს განმარტება შესაძლოა ჩამოყალიბდეს შემდეგნაირად: კომპონენტების რიცხვი არის შემადგენელ ნივთიერებათა უმცირესი რაოდენობა, რომელიც საკმარისია სისტემის ნებისმიერი ფაზის შედგენილობის განსაზღვრისათვის.

თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხი ან უბრალოდ—თავისუფლების ხარისხი ($F$)—წარმოადგენს სისტემის ნებისმიერად ცვლად პარამეტრს, რომელიც არ უნდა იწვევდეს მდგომარეობის რიცხვის ან მოცემული ფაზის ბუნების ცვლას.

მდგომარეობის პარამეტრების რიცხვს, რომელთაც, ფაზური წონასწორობის დაურღვევლად, უნარი აქვთ ნებისმიერი ცვლილებისა, ეწოდება სისტემის თავისუფლების რიცხვი ან ვარიანტი.

დავუშვათ, რომელიღაც ერთკომპონენტიანი სისტემა ხასიათდება გარკვეული ტემპერატურით ($T$), წნევით ($p$) და მოცულობით ($V$), რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებულია განტოლებით $f(p, V, T) = 0$. ამ სამი პარამეტრიდან ორი იქნება დამოუკიდებელი, ხოლო ერთი—დამოკიდებული, ე. ი. თუ ჩვენ დავუშვებთ ორ რომელიმე ნებისმიერ პარამეტრს, მაშინ სისტემა „თვითონ უშვებს“ მესამე პარამეტრს. მაგალითად, თუ სისტემა შედგება ერთი აირის მსგავსი ფაზისაგან, მაშინ შესაძლოა ნებისმიერად ვცვალოთ ორივე დამოუკიდებელი პარამეტრი—ტემპერატურა და წნევა. ეს გვიჩვენებს, რომ სისტემას აქვს ორი თავისუფლების ხარისხი, ე. ი. ორვარიანტიანია.

თუ სისტემა ხასიათდება წონასწორობით—„სითბე ⇄ ორთქლი“, მაშინ წონასწორობის დაურღვევლად შესაძლოა ვცვალოთ მხოლოდ ერთი პარამეტრი, რადგანაც ფიქსირდება მდგომარეობის განტოლების მხოლოდ ერთი პარამეტრი. სხვა-

ნაირად—სამი პარამეტრი ($T$, $p$, $V$) ერთმანეთს უკავშირდება ორი განტოლებით: მდგომარეობისა და აგრეგატული გარდაქმნების განტოლებით

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{\Delta VT},$$

სადაც $\lambda$ გარდაქმნის ფარული სითბოა (ამ შემთხვევაში—დუღილის,) ხოლო $\Delta V$, შესაბამისად, მოცულობის ცვლილება. სისტემა წარმოადგენს ერთვარიანტულს. ამგვარად, ყოველი სისტემის თავისუფლების ხარისხის რიცხვი განისაზღვრება მოცემული სისტემის პარამეტრების რიცხვისა და მათი შემაკავშირებელი განტოლებების რიცხვთა სხვაობით.

## § IV.2. ფაზათა კანონი

განვიხილოთ რომელიმე ერთკომპონენტიანი ორფაზიანი სისტემა, მაგალითად, „წყალი ⇄ ორთქლი", რომლებიც წნევისა და ტემპერატურის გარკვეული მნიშვნელობის პირობებში იყოფებიან წონასწორულ მდგომარეობაში. დავუშვათ, რომ ერთ (წყლის) ფაზას გააჩნია მოლარული მოცულობა, ენტროპია, ენტალპია და იზობარული პოტენციალი: $V_1$, $S_1$, $H_1$ და $Z_1$. მეორე ფაზა (ორთქლი) ხასიათდება $V_2$, $S_2$, $H_2$ და $Z_2$ სიდიდეებით. ყველა მნიშვნელობა ეკუთვნის ნივთიერებათა მასის ერთეულს.

დავუშვათ, რომ სისტემას მივანიჭეთ გარკვეული რაოდენობის $dQ$ სითბო, რის შედეგადაც ნივთიერების რაღაც ოდენობა გადავიდა ერთი ფაზიდან მეორეში (თხევადიდან ორთქლში). თერმოდინამიკის მეორე კანონის თანახმად,

$$dQ=T\,dm\,(S_2-S_1), \tag{IV.1}$$

სადაც $dm$ ნივთიერების რაოდენობაა. ენტალპიის ცვლილებას შეადგენს

$$dH=d\,m\,(H_2-H_1). \tag{IV.2}$$

ამასთან, თუ სისტემა იყო გარემოსაგან იზოლირებული, შესაძლოა შესრულდეს მუშაობა

$$dA=p\,dm\,(V_2-V_1). \tag{IV.3}$$

თერმოდინამიკის პირველი კანონის თანახმად

$$dQ=dU+dA.$$

ამიტომ მივიღებთ

$$Tdm\,(S_2-S_1)=dm\,(H_2-H_1)+pdm\,(V_2-V_1), \tag{IV.4}$$

სადაც $dm$-ზე გაყოფით გვექნება

$$H_1-TS_1+pV_1=H_2-TS_2+pV_2. \tag{IV.5}$$

რადგანაც $H-TS+pV=Z$ (იზობარული პოტენციალია), მაშინ

$$Z_1=Z_2. \tag{IV.6}$$

ამგვარად, თუ ერთი კომპონენტისაგან შედგენილი სისტემის ორი ფაზა ერთმანეთის მიმართ წონასწორობაშია, მაშინ მათი ხვედრითი ან მოლური იზობარული პოტენციალები ურთიერთტოლია.

განვიხილოთ სისტემა $y$ ფაზითა და $k$ კომპონენტებით. მსჯელობის გამარტივებისათვის დავუშვათ, რომ თითოეული ფაზა შეიცავს ყოველი კომპონენტის რაღაც რაოდენობას.

თითოეული ფაზის მდგომარეობა გამოისახება განტოლებით $f(T, p, V)$ მოცულობის მაგივრად მისი შებრუნებული სიდიდის—კონცენტრაციის $C$

შეტანა განტოლებაში მოგვცემს $\varphi(T, p, C) = O$. რადგანაც ჩვენი მსჯელობა სისტემას ეხება, ამიტომ $p$ და $T$ ყველა ფაზისათვის იქნება ერთი და იგივე. ყველა ფაზისათვის გვექნება ორი პარამეტრი.

თუ ყოველი კომპონენტი რაღაც რაოდენობით იმყოფება თითოეულ ფაზაში, მაშინ ყოველ ფაზაში ერთი კომპონენტისათვის გვექნება $y$ კონცენტრაცია ($C_1$, $C_2$, $C_3$, .....$C_y$), ხოლო $k$ კომპონენტისათვის —$ky$ კონცენტრაცია. ამგვარად განხილული სისტემისათვის გვექნება $(2+ky)$ პარამეტრების რიცხვი (ორი $p$ და $T$ პარამეტრი და $ky$ კონცენტრაცია).

განვიხილოთ ამ პარამეტრების შემაკავშირებელი განტოლებები. ყოველი ფაზისათვის გვექნება მდგომარეობის განტოლება

$$f(p, T, C_1, C_2, C_3, \ldots\ldots, C_k) = O.$$

სულ ასეთი განტოლება იქნება $y$, ე. ი. იმდენი, რამდენი ფაზაც არის მრავალ კომპონენტიან სისტემაში. წონასწორობა ხასიათდება ყველა ფაზაში კომპონენტების ქიმიური პოტენციალების $\mu$ ტოლობით, ამიტომ ყოველი კომპონენტისათვის დამატებით კიდევ გვექნება $(y-1)$ განტოლება. მაგალითად, ოთხ ფაზას ექნება ქიმიური პოტენციალების სამი განტოლება:

$$\mu_1 = \mu_2; \quad \mu_2 = \mu_3; \quad \mu_3 = \mu_4. \tag{IV.7}$$

შესაძლებელია, რომ პირველი ფაზა ეხებოდეს მეოთხეს, ე. ი. $\mu_1 = \mu_4$. მაგრამ ეს ტოლობა არ იქნება დამოუკიდებელი, რადგანაც იგი გამომდინარეობს წინა განტოლებებიდან.

$k$ კომპონენტისათვის გვექნება $k(y-1)$ განტოლებანი. სულ განტოლებების საერთო რაოდენობა იქნება $y + k(y-1)$. წინა პარაგრაფის თანახმად, სისტემის თავისუფლების ხარისხი $(F)$ ტოლია პარამეტრებისა და მათი შემაკავშირებელი განტოლებების რიცხვების სხვაობისა

$$F = (2+ky) - [y + k(y-1)], \tag{IV.8}$$

ანუ

$$F = k - y + 2, \tag{IV.9}$$

ე. ი. თავისუფლების ხარისხის რიცხვი ტოლია კომპონენტებისა და ფაზათა რიცხვების სხვაობისა ორის დამატებით. მიღებულ განტოლებას ეწოდება ჰიფსის ფაზათა წესი.

დამატებული „2“ განმარტებაში შევიდა ჩვენ მიერ წინასწარი დაშვებიდან, სისტემის წონასწორულ მდგომარეობაზე შეუძლია იმოქმედოს მხოლოდ ორმა პარამეტრმა—$T$ და $p$. ხშირია შემთხვევა, როცა წონასწორობაზე მოქმედებენ სხვა პარამეტრებიც. ამ შემთხვევაში

$$F = k - y + p. \tag{IV.10}$$

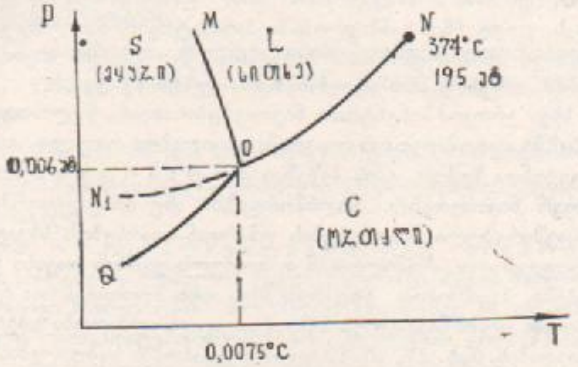
მაგალითისათვის განვიხილოთ ორკომპონენტიანი სისტემა მარილი + წყალი, რომელიც შედგება ოთხი ფაზისაგან: მარილი ⇄ ყინული ⇄ გაჯერებული ხსნარი ⇄ ორთქლი. სისტემის კომპონენტების რიცხვია $k=2$, ფაზათა რიცხვი $y=4$. პარამეტრების რიცხვი, რომელთაც შეუძლიათ შეცვალონ სისტემის წონასწორობა,— $p=2$, ე. ი. $T$ და $p$, მაშინ

$$F = 2 - 4 + 2 = O.$$

ამგვარად, ოთხფაზიან ორკომპონენტიან სისტემას გააჩნია თავისუფლების ხარისხი, რომელიც ნულის ტოლია, ე. ი. არის უვარიანტო სისტემა. ეს ნიშნავს, რომ ოთხფაზიანი წონასწორობა ორკომპონენტიან სისტემაში შესაძლოა განხორციელდეს ტემპერატურისა და წნევის მხოლოდ მკაცრად განსაზღვრულ მნიშვნელობათა საშუალებით.

## § IV.3. ერთკომპონენტიანი და ორკომპონენტიანი სისტემები. თერმული ანალიზის საფუძვლები

ერთკომპონენტიანი სისტემა შესაძლოა იყოს არა მხოლოდ რომელიმე მარტივი ნივთიერება, არამედ ქიმიური ნაერთიც, რომელსაც გააჩნია სრულიად გარკვეული შედგენილობა ყოველ აგრეგატულ მდგომარეობაში. ფაზურ წონასწორობას გამოსახავენ დიაგრამის სახით. მაგალითად, IV. 1 ნახაზზე $p$—$T$ კოორდინატებით დაბალი წნევის პირობებში გამოსახულია წყლის მდგომარეობის დიაგრამა.




ნახ. IV.1. წყლის $p$—$T$ დიაგრამა.

$OQ$, $OM$ და $ON$ მრუდები დიაგრამას ყოფენ სამ ნაწილად. ყოველ ნაწილში თავმოყრილია უამრავი წერტილი, რომელთაგან თითოეული გამოსახავს გარკვეულ აგრეგატულ მდგომარეობას დაბალი წნევის პირობებში.

ყოველი წერტილი, რომელიც მიეკუთვნება დიაგრამის ამა თუ იმ ნაწილს, შეეფარდება ერთფაზიან მდგომარეობას და მისთვის

$$F=k-y+2=1-1+2=2,$$

ე. ი. წერტილები ხასიათდებიან ორი თავისუფლების ხარისხით, რაც მოწმობს იმას, რომ ასეთ სისტემებში შესაძლოა რაღაც ნებისმიერ ზღვრებში იცვლებოდეს ორი პარამეტრი ($p$ და $T$) ფაზათა რიცხვის შეუცვლელად.

$OQ$, $ON$ და $OM$ ხაზთაგან რომელიმეზე მდებარე ნებისმიერი წერტილისათვის, რომელთაც შეესაბამება ორი ფაზის წონასწორობა, თავისუფლების ხარისხის რიცხვი იქნება

$$F=1-2+2=1.$$

ეს იმას ნიშნავს, რომ ამ ხაზების გასწვრივ ფაზათა წონასწორობის დაურღვევლად შესაძლოა ნებისმიერად ვცვალოთ მხოლოდ ერთი პარამეტრი. $ON$ მრუდი ერთდროულად გამოსახავს გაჯერებული ორთქლის წნევასა და ტემპერატურას

შორის დამოკიდებულებას, აგრეთვე დუღილის ტემპერატურის დამოკიდებულებას შიგა წნევასთან. ამასთან დაკავშირებით, *ON* ხაზს უწოდებენ **დუღილის ანაორთქლების მრუდს.**

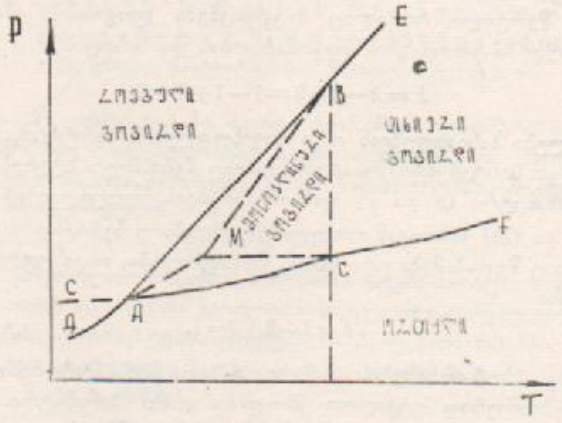
*OM* მრუდი წარმოადგენს იმ წერტილების ერთობლიობას, რომლებიც მოსახავენ მყარსა და თხევადს შორის ორკაზოვან წონასწორულ დამოკიდებულებას: $L \rightleftarrows S$. მათაც გააჩნიათ თავისუფლების ხარისხის რიცხვი, რომელიც ერთის ტოლია. ამ მრუდს **დნობის მრუდი** ეწოდება.

*OQ* მრუდზე განლაგებული წერტილები ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით ახასიათებენ ორთქლის წნევას მყარი სხეულის ზედაპირის ზემოთ. გარდა ამისა, იგი გვიჩვენებს შიგა წნევის გავლენას აქროლადობის ტემპერატურაზე (სუბლიმაციის ტემპერატურა).

*O*-ს ეწოდება **სამმაგი წერტილი**, სადაც ორთქლი, სითხე და კრისტალები ერთმანეთთან წონასწორობაში იმყოფებიან. ასეთი სისტემისათვის ფაზათა კანონის თანახმად, თავისუფლების ხარისხი ნულის ტოლია, რადგანაც $C = 1 - 3 + 2 = 0$. ეს იმას ნიშნავს, რომ სამი ფაზის არსებობა შესაძლებელი გრძელდებოდეს დიდი ხნის განმავლობაში პარამეტრების მხოლოდ გარკვეულ მკაცრად მუდმივი მნიშვნელობის შემთხვევაში. წყლისათვის ასეთი პარამეტრებია $T = 0{,}0075°C$ და $p = 0{,}006$ ატ $= 4{,}579$ მმ. ვერცხ. წყ. სვ.

როგორც სხვა ერთკომპონენტიანი ნივთიერებისათვის, წყლისთვისაც მაღალი წნევის პირობებში მდგომარეობის დიაგრამა გაცილებით რთულია, ვიდრე ეს ზემოთ მოყვანილი გვქონდა ზემოთ. ამის მიზეზია **პოლიმორფიზმი**, რომელიც ახასიათებს ბევრ ნივთიერებას. პოლიმორფიზმი ანუ მრავალფორმიანობა არის მოვლენა, დაკავშირებული ნივთიერების უნართან—იარსებოს სხვადასხვა კრისტალური მოდიფიკაციით, რომელთაგან თითოეულს გააჩნია თავისი ფიზიკური მიური თვისებები. მაგალითად, გოგირდს აქვს ორი მოდიფიკაცია: რომბული და მონოკლინური. ამა თუ იმ ნივთიერების მოდიფიკაციის ალბათობა გოგირდის მდგომარეობის დიაგრამის (ნახ. IV, 2) განხილვით გვაძლევს საშუალებას გამოვარკვიოთ ურთიერთდამოკიდებულება რომბულ, მონოკლინურ, თხევად და ორთქლისებურ ფაზებს შორის. დიაგრამაზე ნაჩვენები მრუდები გვიჩვენებენ შემდეგს:

*DA* მრუდი—რომბისებური გოგირდის ორთქლის სიხისტის ცვლილებას ტემპერატურის ცვლილების პირობებში;




ნახ. IV.2. გოგირდის მდგომარეობის დიაგრამა.

$AC$ მრუდი— მონოკლინური გოგირდის ზედაპირზე ორთქლის წონასწორობას;

$CF$ მრუდი—თხევადი გოგირდის ორთქლის სიხისტესა და ტემპერატურის ურთიერთდამოკიდებულებას;

$AB$ მრუდი—წნევის დამოკიდებულებას $S$ რომბულის $\rightleftarrows$ $S$ მონოკლინურის ურთიერთგადასვლის ტემპერატურაზე;

$CB$ მრუდი—მონოკლინური გოგირდის დნობის ტემპერატურის ცვლილებას წნევისაგან;

$BE$ მრუდი—რომბული გოგირდის დნობის ტემპერატურის ცვლილებას წნევისაგან.

თხევადი გოგირდი შესაძლოა გადავაცივოთ დნობის წერტილს დაბლა, ხოლო რომბული გოგირდი გადავახუროთ მონოკლინურ გოგირდად გარდაქმნის წერტილის ზემოთ. ამიტომ $DA$, $CF$ და $BE$ მრუდები შესაძლოა გავრძელდეს მონოკლინური გოგირდის ($ABC$) მდგრადობის სფეროს შიგნით. ამ დიაგრამაზე გამოსახულია სამმაგი წერტილები, რომლებიც შეესაბამებიან შემდეგი ფაზების ნონვარიანტულ წონასწორობებს:

$A$ (95,6°C)—რომბული გოგირდი$\rightleftarrows$მონოკლინური გოგირდი$\rightleftarrows$ორთქლი;

$B$ (151°C, 1288ატ)—რომბული გოგირდი$\rightleftarrows$მონოკლინური გოგირდი$\rightleftarrows$თხევადი გოგირდი;

$C$ (119,3°C)—მონოკლინული გოგირდი$\rightleftarrows$თხევადი გოგირდი$\rightleftarrows$ორთქლი;

$H$ (112,8°C)—ვადახურებული რომბული გოგირდი$\rightleftarrows$გადაცივებული თხევადი გოგირდი$\rightleftarrows$ორთქლი.

განვიხილოთ ორკომპონენტიანი ანუ ბინარული ფიზიკურ-ქიმიური სისტემები, რომელთა შემადგენლობაში შედის მხოლოდ ორი კომპონენტი (მარტივი ნივთიერებანი ან ქიმიური ნაერთები). ამ კომპონენტების შეფარდება იწვევს თვით სისტემის თვისებების ცვლილებას. ამიტომ სისტემის მდგომარეობის განსაზღვრისათვის საჭიროა შემდეგი პარამეტრები: $p$, $T$, $C_1$ და $C_2$, სადაც $C_1$ და $C_2$ კომპონენტების კონცენტრაციებია. მდგომარეობის განტოლება, ამ შემთხვევაში გვექნება

$$f(p,\ T,\ C_1,\ C_2)=0.$$

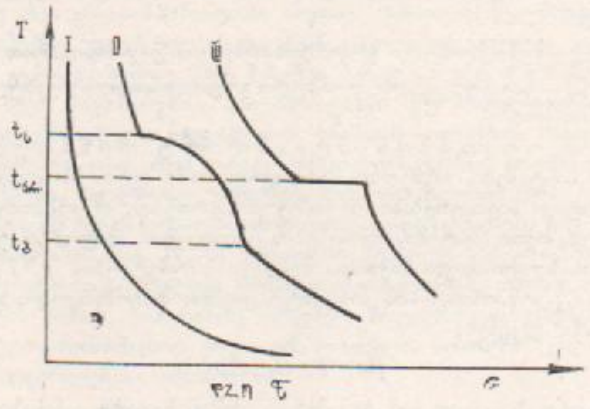
ცხადია, თუ განვსაზღვრავთ სამ პარამეტრს, მაშინ მეოთხე განისაზღვრება ნაჩვენები განტოლებით. ამ შემთხვევაში მდგომარეობის დიაგრამა შესაძლებელია აიგოს სამღერძიან, მაგალითად, $p$, $C$ და $T$ კოორდინატთა სისტემაში.

ორკომპონენტიანი სისტემის დნობისა და ფაზური გარდაქმნების ტემპერატურების შესწავლისას შესაძლოა წნევა ჩავთვალოთ მუდმივ სიდიდედ და დიაგრამა ავაგოთ $C$ და $T$ კოორდინატთა სისტემაში. მდგომარეობის დიაგრამებზე აღნიშნავენ მხოლოდ დნობის, გამყარების ან ფაზური გარდაქმნების წერტილებს. კრისტალიზაციის დასაწყისის აღმნიშვნელი წერტილების ერთობლიობით მიღებულ ხაზს ეწოდება ლიკვიდუსი (ლათინური სიტყვიდან *Liquidus*—თხვად) ეწოდება, რომლის ზემოთ მდებარე ნაერთი იმყოფება ერთფაზოვან თხევადი მდგომარეობაში. ხაზს, რომლის ქვემოთაც ნაერთი იმყოფება მყარ მდგომარეობაში, სოლიდუსი (ლათინური სიტყვიდან *Solidus*—მყარი) ეწოდება.

ფაზათა კანონით შესაძლებელია ეწინასწარმეტყველოთ, რომ ორკომპონენტიანი სისტემის ფაზათა რიცხვი უდრის: $y=k-F+1=2-0+1=3$, რადგანაც სისტემის ვარიანტულობა არ შეიძლება იყოს ნულზე ნაკლები, ე. ი. ორკომპონენტიანი სისტემის სამფაზიანი წონასწორობა წარმოადგენს უვარიანტოს, ხოლო ორ-

კომპონენტიანი სისტემის ორ ფაზას შორის წონასწორობა ერთვარიანტულია: $=k-y+1=2-2+1=1$. ასეთი სისტემის ერთფაზოვანი წონასწორობა ხასიათდება ორის ტოლი ვარიანტულობით. ეს ნიშნავს, რომ ფაზათა წონასწორობა დაურღვევლად შესაძლოა იცვლებოდეს $C$ და $T$.

**თერმული ანალიზის საფუძვლები.** როცა ფიზიკურ-ქიმიურ სისტემაში წარმოიებს არავითარი ფაზური გარდაქმნა სითბოს გამოყოფის ან შთანთქმის ხლებით, მაშინ გაცივების შემთხვევაში ტემპერატურა თანდათანობით ეცემა. ფიკულად ამას გამოსახავს მრუდის მხებისა და აბსცისის ღერძის მიერ შედგენილი კუთხე (მრუდი 1. ნახ. IV, 3). მრუდის ეს უწყვეტობა ირღვევა, თუ ნაერთში გილი აქვს რაიმე გარდაქმნას, რომელსაც ახლავს თბური ეფექტი. ამ დროს ორი შემთხვევა: I შემთხვევაში, მიუხედავად სითბოს დაკარგვისა, სანამ ნარევობს გარდაქმნა, ტემპერატურა რჩება უცვლელი და გაცივების მრუდზე მოიქმნება ჰორიზონტალური მონაკვეთი, რომელიც წარმოადგენს შესაბამისი დაქმნის ტემპერატურას (მრუდი III). ამ ჰორიზონტალური მონაკვეთის სიგრძე განისაზღვრება მთელი რიგი ფაქტორებით: სხვა ტოლ პირობებში იგი იზრდება გარდაქმნის ფარული სითბოსა და მოცემული სისტემის მასის ზრდის შესაბამისად, ხოლო გაცივების სიჩქარის ზრდით მონაკვეთის სიდიდე მცირდება.

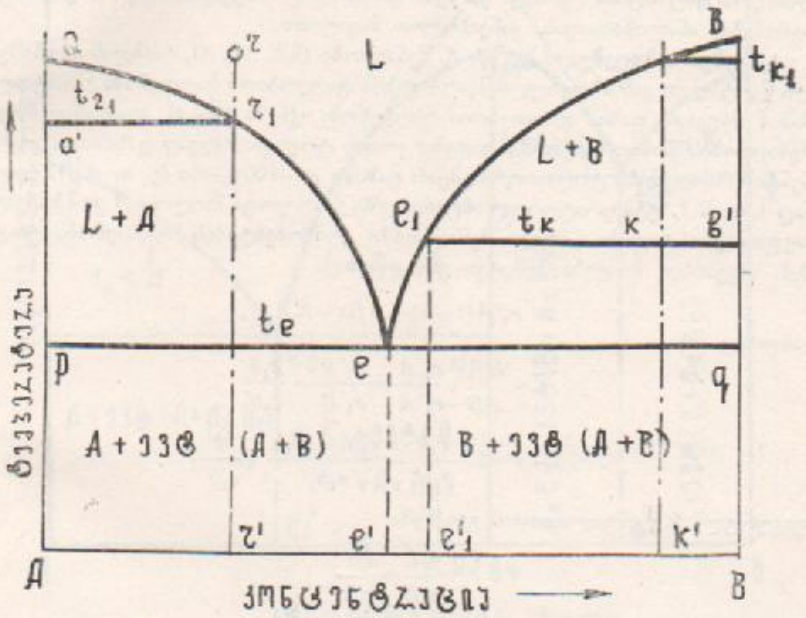



ნახ. IV.3. გაცივების მრუდები.

მეორე შემთხვევაში გარდაქმნის ტემპერატურა რჩება უცვლელი და გამოყოფილი სითბო გარდაქმნის ტემპერატურის არეში (მრუდი II) მხოლოდ მცირედ ცვლის გაცივების სიმდორეს. თერმული მეთოდის ანალიზი ემსახურება გარდაქმნის ტემპერატურის განსაზღვრას.

გაცივების სიჩქარის მრუდების საფუძველზე კრისტალიზაცია (თხევადი მდგომარეობიდან მყარში გადასვლა) ეგზოთერმული გარდაქმნაა. ამ დროს სითხის ქაოსურად მოძრავი მოლეკულები წარმოქმნიან მოწესრიგებულ კრისტალურ სტრუქტურას, სადაც მოცულობითი კრისტალური ვისოსის კვანძებში ფიქსირებულია ატომის ადგილი. რადგანაც მყარ მდგომარეობაში მოლეკულების ქაოსური მოძრაობა აღკვეთილია, სისტემის შიგა ენერგიის მარაგი აღნიშნულ მდგომარეობაში უფრო მცირეა, ვიდრე თხევადში. ეს ჭარბი ენერგია სისტემას კრისტალიზაციის სითბოს სახით გადაეცემა თხევადიდან მყარ მდგომარეობაში გადასვლის დროს.

**სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა უბრალო ევტექტიკით.** დავუშვათ, რომ შენადნობის ორი კომპონენტი თხევად მდგომარეობაში ხასიათდება ყველა ურთიერთხსნადობით, ხოლო მყარ მდგომარეობაში—სრული უხსნადობით. გამყარების შემდეგ შენადნობი იქცევა შემადგენელი კომპონენტების სუფთა კრისტალების ნარევად. ასეთი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა ხასიათდება უბრალო ევტექტიკით, რომელიც გამოსახულია IV. 4 ნახაზზე. *aeb* მრუდებს ზემოთ მოთავსებულია ერთფაზა თხევადი მდგომარეობის არე *L*; *aep* და *beq*-ს შეესაბამება ორფაზოვანი არეები $L+A$ და $L+B$; *ApqB* შეესაბამება მყარი $A+B$ ორფაზოვანი მდგომარეობის არე. ამასთან, *e* წერტილის მარცხნივ სტრუქტურის პირველად კრისტალებს ქმნის *A* პირველადი კრისტალები და $(A+B)$ ევტექტიკური ნარევი. აუცილებელია გავიხსენოთ, რომ ევტექტიკა არ წარმოადგენს დამოუკიდებელ ფაზას, არამედ იგი შედგება ორი—*A* და *B*ფაზის დისპერსიული ნარევისაგან.




ნახ. IV.4. სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა უბრალო ევტექტიკით.

*aeb* მრუდი არის ლ ი კ ვ ი დ უ ს ი ს ხაზი, რომლის ზემოთაც ყველა შენადნობი იმყოფება თხევად ერთფაზოვან მდგომარეობაში, მის ქვემოთ —ორფაზოვან მდგომარეობაში—სითხედ და პირველადი (*A* ან *B*) კრისტალებით. *peq* მრუდს ეწოდება ს ო ლ ი დ უ ს ი ს ხაზი, რომელზედაც ქრება თხევადი ფაზის ბოლო ნაკვალევი და მის ქვემოთ შენადნობი იმყოფება სრულიად მყარ მდგომარეობაში. *e* წერტილს, რომელიც შეესაბამება თხევად მდგომარეობას და გაჯერებულია ერთდროულად *A* და *B* კრისტალებით, ეწოდება ე ვ ტ ე ქ ტ ი კ უ რ ი წ ე რ ტ ი ლ ი. ამ წერტილის შესაბამის შედგენილობას ეწოდება ე ვ ტ ე ქ ტ ი კ უ რ ი შ ე დ გ ე ნ ი ლ ო ბ ა, ხოლო ამ წერტილზე გატარებულ ჰორიზონტალს —ე ვ ტ ე ქ ტ ი კ უ რ ი ჰ ო რ ი ზ ო ნ ტ ა ლ ი.

მაგალითად, თუ გვინდა რომელიმე შენადნობის შედგენილობა გამოვარკვი-

ოთ, ამისათვის უნდა დავუშვათ პერპენდიკულარი კონცენტრაციის ღერძზე და მივიღებთ $r'$ წერტილს. ეს წერტილი გვიჩვენებს, თუ შენადნობში რა რაო ნობით არის $A$ და $B$ კომპონენტები ($r'B$ და $r'A$ მონაკვეთები), ე. ი.

$$\%\,A=\frac{r'B}{AB}\cdot 100\%,\qquad \%\,B=\frac{r'A}{AB}\cdot 100\%,$$

ან

$$\frac{\%\,A}{\%\,B}=\frac{r'B}{r'A}.$$

ამ შეფარდებებმა მიიღეს ბერკეტის წესის სახელწოდება, რომელიც შეიძლება ჩამოყალიბდეს შემდეგნაირად: ამა თუ იმ კომპონენტის პროცენტული რაოდენობა განისაზღვრება მისი საპირისპირო კომპონენტის მონაკვეთის სიგრძით კონცენტრაციის ღერძზე. ეს წესი ფართოდ გამოიყენება მდგომარეობის დიაგრამების ანალიზისათვის. განვიხილოთ მაგალითი.

დავუშვათ, მოცემული გვაქვს $K$ შენადნობი (ნახ. IV, 4), რომლის აღმნიშვნელი წერტილით განსაზღვრული მყარი ფაზის ფარდობითი რაოდენობა $x$-ის ტოლია, მაშინ თხევადი ფაზის ფარდობითი რაოდენობა იქნება $(1-x)$, რადგანაც მთელი შენადნობის წონით ოდენობას ვიღებთ ერთის ტოლად. თხევად ფაზაში $B$ კომპონენტის რაოდენობა ტოლია $e_1'A$, მყარ ფაზაში კი—100%-ისა (ე. ი. $AB$), რადგანაც $t_{k_1}$-დან $t_e$ ტემპერატურულ ინტერვალში გამოიყოფა მხოლოდ $B$ კომპონენტის სუფთა კრისტალები. მთელ შენადნობში კომპონენტების რაოდენობა ტოლია $kA$. ამგვარად, მიიღება შემდეგი განტოლება

$$e_1'A(1-x)+ABx=k'A\cdot 1,$$

საიდანაც

$$x=\frac{k'A-e_1'A}{AB-e_1'A}=\frac{e_1'k'}{e_1'B}=\frac{e_1k}{e_1b'};$$

$$1-x=1-\frac{e_1k}{e_1b'}=\frac{e_1b'-e_1k}{e_1b_1}=\frac{kb'}{e_1b'}.$$

ფიგურული $k$ წერტილისათვის გვექნება

$$\frac{\%\,L}{\%\,B}=\frac{kb'}{e_1k}.$$

მიღებული ტოლობა ეთანადება ბერკეტის წესს.

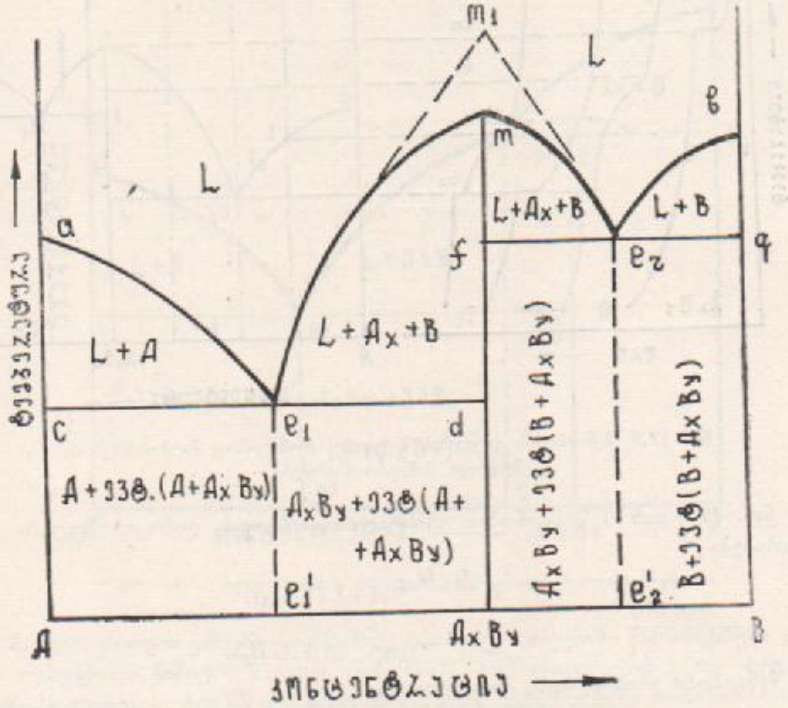
ევტექტიკური ნარევის კრისტალიზაცია პირველად დეტალურად შეისწავლა ა. ა. ბოჩვარმა, რომელმაც დაადგინა, რომ ევტექტიკური კრისტალიზაციის პროცესში რომელიმე ფაზა ან კომპონენტი ასრულებს წამყვან როლს. ცხადია, რომ ეს როლს შეასრულებს ის ფაზა ან კომპონენტი, რომელსაც მეტად გააჩნია სწრაფი კრისტალიზაციის უნარი.

ქიმიური ნაერთის შემცველი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა. დავუშვათ, რომ ორი კომპონენტი თხევად მდგომარეობაში ხასიათდება კარგი ურთიერთხსნადობით. მყარ მდგომარეობაში კი ისინი სრულიად უხსნადნი არიან და წარმოქმნიან ქიმიურ შენაერთს, რომელიც მდგრადია დნობის ტემპერატურამდეც კი. მაგალითად, განვიხილოთ ორი კომპონენტიდან ერთი ქიმიური ნაერთის წარმოქმნის რეაქცია

$$xA+yB=A_xB_y.$$

წარმოქმნილი $A_xB_y$ ქიმიური ნაერთის თვისებები სრულიად განსხვავდება მისი შემადგენელი სუფთა კომპონენტების $A$ და $B$ თვისებებისაგან.

თუ ქიმიური ნაერთი $A_xB_y$ მდგრადია დნობის ტემპერატურამდე, მაშინ მას უნდა გააჩნდეს დნობის კ ო ნ გ რ უ ე ნ ტ უ ლ ი წერტილი. განვიხილოთ IV. 5 ნახაზზე ნაჩვენები დიაგრამა. აქ თითქოს ორი მდგომარეობის დიაგრამაა უბრალო ევტექტიკებით $A+A_xB_y$ და $A_xB_y+B$; ავღნიშნოთ ორი ევტექტიკური $e_1$ და $e_2$ წერტილით. $ae_1me_2b$ წარმოადგენს ლიკვიდუსის ხაზს, ხოლო $ce_1d$ და $fe_2q$—სოლიდუსისა. ამ დიაგრამის ყველაზე საინტერესოა $m$ წერტილი, რომელზედაც $A$ და $B$




ნახ. IV.5. სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა, რომლის კომპონენტებიც წარმოქმნიან ქიმიურ ნაერთს.

კომპონენტების კონცენტრაცია ეთანადება ქიმიურ ნაერთს $A_xB_y$. ამ შემთხვევაში სისტემა გვევლინება როგორც ერთკომპონენტიანი. გაცივების მრუდზე წარმოიქმნება ტემპერატურის ჰორიზონტალური შეჩერება, რომელიც შეეფარდება ქიმიური ნაერთის დნობის ტემპერატურას (ნახ. IV.6).

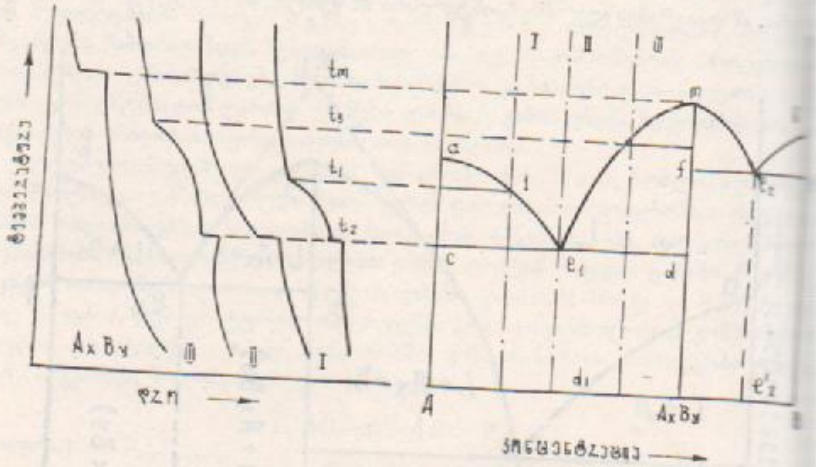
ქიმიური ნაერთის ლიკვიდუსის მრუდები შესაძლოა იყოს წრფივი, მასზე განლაგებული ეგრეთ წოდებული ს ი ნ გ უ ლ ა რ უ ლ ი (განსაკუთრებული) წერტილებით, ან მომრგვალებული. ეს უკანასკნელი განპირობებულია იმით, რომ ქიმიური ნაერთი $A_xB_y$ დნობის დროს დისოცირდება განტოლებით

$$A_xB_y \rightleftarrows xA+yB.$$

მომრგვალების მაქსიმალური ხარისხით შეიძლება ვიმსჯელოთ დნობის ტემპერატურაზე ქიმიური ნაერთის დისოციაციის შესახებ. ნაერთის დნობის ტემპერა-

ტურა შესაძლებელია დაემთხვეს სუფთა კომპონენტების დნობის ტემპერატურას.

ზემოთ განხილული ქიმიური ნაერთები, რომელთაც შეესაბამება სინგულარული წერტილები, ხასიათდებიან მუდმივი შედგენილობით და არ არიან დამორჩილებული მათი წარმოქმნის პირობებზე. ასეთმა შენაერთებმა მიიღეს და ლ ტ ი დ ე ბ ი ს სახელწოდება. მათში შემავალი კომპონენტების შეფარდება ემორჩილება შეფარდების მარტივ კანონს: $A : B = x : y$.




ნახ. IV.6. შენადნობის გაცივების მრუდები, რომლებშიც წარმოიქმნებიან მდგრადი ქიმიური ნაერთები.

ნახ. IV.6-დან I შენადნობის კრისტალიზაციისათვის დამოკიდებულება მოისახება

$$L \xrightarrow{t_1 - t_e} A + L\,(1 - e_1),$$

$$L \xrightarrow{t_e} \text{ევტ.}\ (A + A_x B_y).$$

II შენადნობი კრისტალდება ერთ სტადიაში

$$L \xrightarrow{t_e} \text{ევტ.}\ (A + A_x B_y).$$

III შენადნობი კი—ორ სტადიაში

$$L \xrightarrow{t_3 - t_e} A_x B_y + L\,(3 - e_1),$$

$$L \xrightarrow{t_e} \text{ევტ.}\ (K + A_x B_y).$$

საბოლოოდ, $A_x B_y$ შენადნობი კრისტალიზდება როგორც სუფთა კომპონენტი

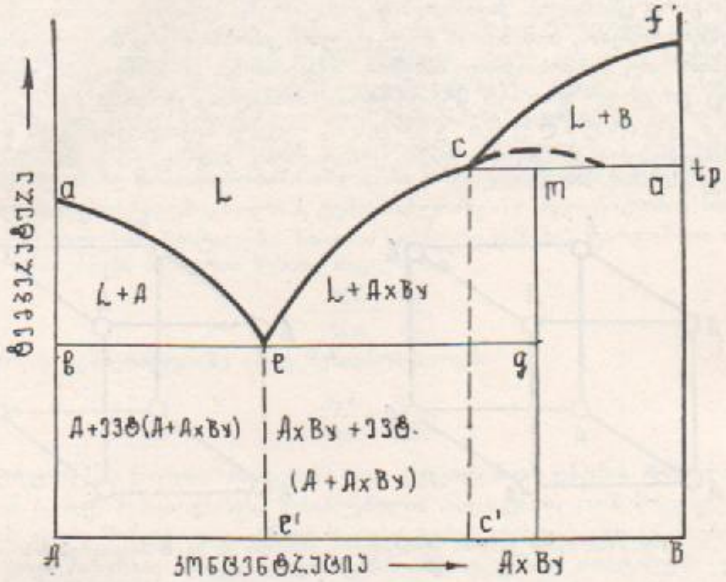
$$L \xrightarrow{t_m} A_x B_y.$$

განვიხილოთ სისტემა, რომლის შემადგენელი ორი კომპონენტი თბევად მდგომარეობაში მთლიანად ხსნიან ერთმანეთს, ხოლო მყარ მდგომარეობაში ორივე უხსნადია და წარმოქმნიან ქიმიურ ნაერთს, რაც გადნობამდე დაიშლება. სისტემის მდგომარეობის ასეთი ტიპის დიაგრამები ასახავენ იმ შემთხვევას, როცა ქიმიური

ნაერთი იმდენად არამდგრადია მაღალ ტემპერატურაზე, რომ დნობამდე დისოციირებს შემდეგი სქემით

$$A_xB_y \rightarrow xA + yB.$$

რადგანაც ქიმიური ნაერთი არ შეიძლება გადნეს მისი მთლიანი დისოციაციის გარეშე, ამიტომ ლიკვიდუსის მრუდს არ გააჩნია მაქსიმუმი. ამ ტიპის დიაგრამას უწოდებენ მდგომარეობის დიაგრამას ფარული მაქსიმუმით.




ნახ. IV.7. მდგომარეობის დიაგრამა არამდგრადი ქიმიური ნაერთით.

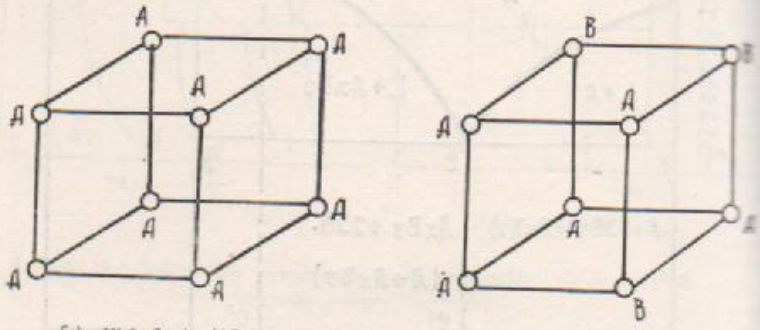
მაგალითისათვის განვიხილოთ შემთხვევა, როცა სისტემაში წარმოიქმნება ერთი არამდგრადი ქიმიური ნაერთი (ნახ. IV.7). *aecf* ლიკვიდუსის ხაზია *beg* და *cmd*—სოლიდუსის: *beg* სწორი ამავე დროს არის ევტექტიკური პორიზონტალიც და ეთანადება ევტექტიკის კრისტალიზაციის ტემპერატურას. *cmd* სწორს ეწოდება პერიტექტიკური პორიზონტალი ან ქიმიური ნაერთის დაშლის ხაზი და ეთანადება ქიმიური ნაერთის დაშლის ტემპერატურას გახურებისას. ევტექტიკური სითხე (*e* ან *e'* წერტილში) გაჯერებულია როგორც *A* კომპონენტის, ასევე ქიმიური $A_xB_y$ ნაერთის კრისტალებით. ამის შედეგად გაცივების შემთხვევაში ერთდროულად ხდებ: *A* და $A_xB_y$ კრისტალების კრისტალიზაცია. *C* წერტილში შესაბამისი შედგენილობის სითხე ავრეთვე ერთდროულად გაჯერებულია როგორც *B* კომპონენტის, ასევე ქიმიური $A_xB_y$ ნაერთის კრისტალებით, მაგრამ მათი შედგენილობა იმყოფება სითხის შედგენილობიდან ერთ მხარეს. მაგალითად, $A_xB_y$ კრისტალების წარმოქმნა *C* შემადგენლობის სითხიდან წარმოებს მასში *B* კომპონენტის კრისტალების ერთდროული გამოყოფით.

როგორც დიაგრამიდან ჩანს, $t_p$ ტემპერატურის ზევით *B* კომპონენტი არსებობს მყარი ფაზის სახით, რომელიც იმყოფება *B* კომპონენტის შემცველ სითხესთან წონასწორობაში. სხვანაირად, შუადნობი *m* წერტილზე $t_p$ ტემპერატუ-

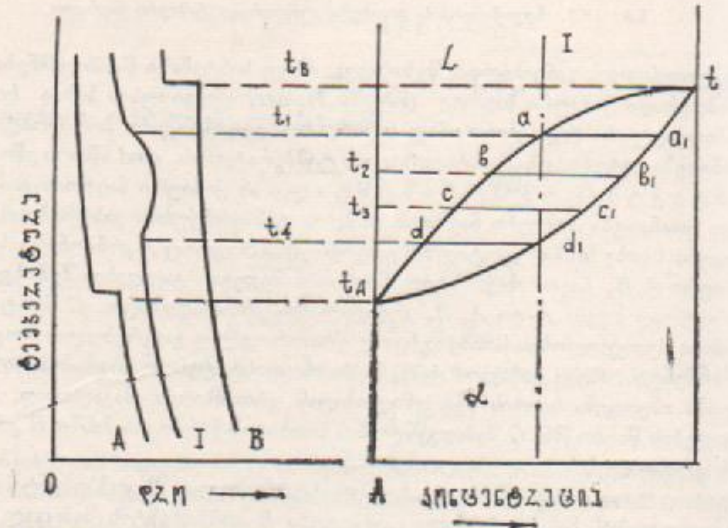
რის ზევით წარმოადგენს $B$ კრისტალით გაჯერებულს და ამ კრისტალებს
ხიდან გამოყოფა იქნება შენადნობის კრისტალიზაციის პირველი სტადია.
გომ მუდმივ ტემპერატურაზე ეს კრისტალები სითხეში იხსნება და პარალ
$A_xB_y$ ქიმიური ნაერთის კრისტალები გამოიყოფიან. ასეთ პროცესს პ ე რ ი
ტ ი კ უ რ ი ეწოდება.

განვიხილოთ სისტემა, რომლის ორივე კომპონენტი— აღებული ყოველ
შეფარდებით —ერთმანეთს კარგად ხსნის როგორც თხევად, ისე მყარ მდგ
ვობაში. ამ შემთხვევაში საქმე გვაქვს მ ყ ა რ ხ ს ნ ა რ ე ბ თ ა ნ.

როგორც ცნობილია, ნივთიერების კრისტალური აღნაგობა ხასიათდება
ტალებში ატომების, იონების ან მოლეკულების კანონზომიერი მოცულობით
ლაგებით. თუ წარმოსახვითი ხაზებით შევაერთებთ ამ ნაწილაკებს, მივ
რაღაც გარკვეულ გისოსურ სტრუქტურას, რომელსაც ეწოდება მ ო ც უ
ბ ი თ ი კ რ ი ს ტ ა ლ უ რ ი გ ი ს ო ს ი. ყველა ნივთიერებას აქვს მ
დამახასიათებელი გარკვეული ტიპის კრისტალური გისოსი. რა თქმა უნდა,
ველივე ეს არის პირობითი.




ნახ. IV.8. მყარი ხსნარის კრისტალური გისოსები $A$ და $B$ ნივთიერებების ატომების $A$-ში ჩანაცვლებით.




ნახ. IV.9. გაცივების მრუდები და სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა უწყვეტი რიგის მყარი ხსნარების წარმოქმნით.

განვიხილოთ, თუ როგორ წარმოიქმნება კრისტალური გისოსები ერთი ნივთიერების მეორესთან მჭიდრო შეხების დროს.

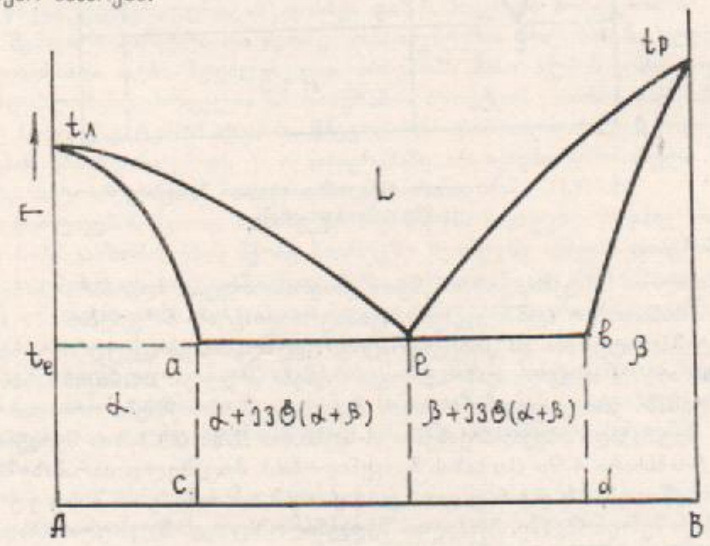
დაეუშვათ, შენადნობში გვაქვს $A$ და $B$ კომპონენტები. გარკვეულ პირობებში ნივთიერების გისოსის კვანძების ნაწილი შესაძლოა დაკავებული იყოს $B$ ნივთიერების ატომებით (ნახ. IV.8), რის შედეგადაც წარმოიქმნებიან კრისტალები, რომელთაც გააჩნიათ $A$ ნივთიერების მსგავსი ტიპის კრისტალური სტრუქტურა, მაგრამ, გარდა $A$ ატომებისა, მასში შედის $B$ ატომებიც. ასეთი კრისტალებისაგან შემდგარ ხსნარს მყარი ხსნარები ეწოდება. ნახ. IV.9 მოცემულ დიაგრამაზე ნაჩვენებია ორკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობა, რომელშიც გაცივებისას წარმოიქმნება უწყვეტი რიგის მყარი ხსნარები. ასეთი დიაგრამა გააჩნია ბევრ შენადნობს. $t_B abcdt_A$ წარმოადგენს ლიკვიდუსის ხაზს, $t_B a_1 b_1 c_1 d_1 t_A$—სოლიდუსის ხაზს. მათ შორის მოთავსებულ არეს შეესაბამება სითხისა და მყარი ხსნარის კრისტალებს შორის ორფაზოვანი წონასწორობა. მაგალითად, I შენადნობში $t_x$ ტემპერატურაზე წონასწორობაში იმყოფება $b$ შედგენილობის სითხე და $b_1$ შედგენილობის კრისტალები, ხოლო $t_3$ ტემპერატურაზე—$c$ შედგენილობის სითხე და $c_1$ შედგენილობის კრისტალები. სითხისა და მყარი ფაზების ფარდობითი რაოდენობა მოიძებნება ბერკეტის წესით, მაგალითად,

$$\frac{\%L}{\%\alpha} = \frac{lb_1}{lb},$$

ხოლო $t_3$ ტემპერატურაზე იმავე შენადნობისათვის

$$\frac{\%L}{\%\alpha} = \frac{mc_1}{mc}.$$

ლიკვიდუსის მრუდის თანდათანობითი ცვლილებით დნობის ტემპერატურის $t_B$-დან $t_A$-მდე შემცირებისას, შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ მოცემული სისტემის ყველა შენადნობს გააჩნიათ მსგავსი ტიპის კრისტალური გისოსები. ამასთან დაკავშირებით, მოცემული სისტემის მყარი ფაზის კრისტალებს უწოდებენ მყარ ხსნარებს.

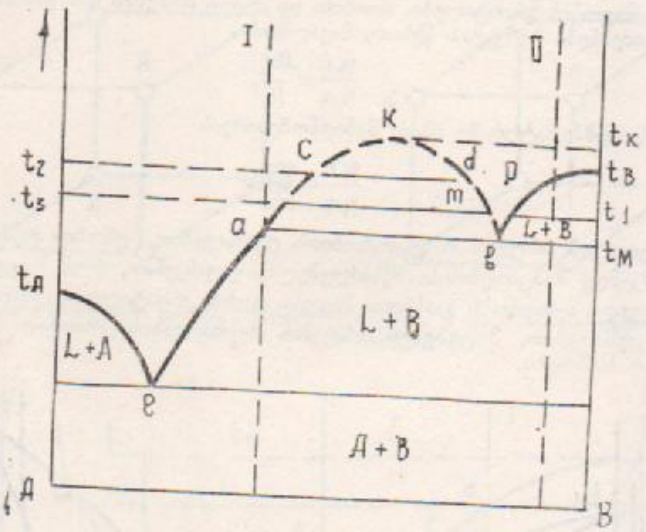



ნახ. IV.10. მყარ მდგომარეობაში სისტემის კომპონენტების შეზღუდული ხსნადობის დიაგრამა.

განვიხილოთ მყარ მდგომარეობაში კომპონენტების შეზღუდული ხსნ
დიაგრამა, ე. ი. შემთხვევა, როცა თხევად ფაზაში იხსნება ორივე კომპონ
აღებული ყველა შეფარდებით, ხოლო მყარ მდგომარეობაში მათი ხსნადობა
ღუდულია (ნახ. IV.10).

*a* ან *c* კონცენტრაციამდე *B* კომპონენტის ატომები თანაბრად განლაგ
*A* გამხსნელის გისოსში და მყარ მდგომარეობაში შენადნობის სტრუქტურას წ
მოადგენს *B* კომპონენტის *A*-ში გახსნილი ერთგვაროვანი მყარი ხსნარი (α
ხსნარი). *ac* ხაზი წარმოადგენს α მყარი ხსნარისათვის ხსნადობის ზღვარს,
*bd* ხაზი—*B* მყარი ხსნარისათვის ხსნადობის ზღვარს.

ამგვარად, $At_Aacb$ არეს შეესაბამება α მყარი ხსნარი; $Bt_Bbdb$ არეს კი—β მყ
ხსნარი. $t_e$ ტემპერატურაზე *e* შედგენილობა შეიცავს *a* შედგენილობის α მყ
ხსნარის გაჯერებულ სითხეს და *b* შედგენილობის β მყარი ხსნარის გაჯერებულ
თხეს, ე. ი. ევტექტიკა შედგება α და β მყარი ხსნარების წვრილი კრისტალ
ნარევისაგან. ამასთან, ქვეევტექტიკურ შენადნობში ევტექტიკურ კრისტალ
ციას წინ უსწრებს α მყარი ხსნარის კრისტალების წარმოქმნა.




ნახ. IV.11. შეზღუდული ხსნადობით თხევადი მდგომარეობის (განშრევებით) დიაგრამა.

განვიხილოთ სისტემის კომპონენტთა დიაგრამა თხევად მდგომარეობაში შეზ
ღუდული ხსნადობით (განშრევებით). ტიპიური დიაგრამა ნაჩვენებია IV.11 ნ
ხაზზე. ტემპერატურისა და კონცენტრაციის ცვლილების გარკვეულ ინტერვალში
(*anckdmb* არეში) თხევადი ფაზის ერთგვაროვნება ირღვევა. *anckdmb* ხაზის ქვე
ვით სისტემაში ერთგვაროვანი ხსნარის მაგივრად წარმოიქმნება ორი დამოუკი
დებელი შეურევადი თხევადი ფაზები: *A*-ს ხსნარი *B*-ში (*kb* ხაზის შედგენილო
ბის) და *B*-ს ხსნარი *A*-ში (*ka* ხაზის შედგენილობის). მოცემულ დიაგრამაზე მსგავ
მრუდებს ეწოდება ზ ღ ვ რ უ ლ ი გ ა ჯ ე რ ე ბ ი ს ან გ ა ნ შ რ ე ვ ე ბ ი ს
ხ ა ზ ე ბ ი. შენადნობებში, რომელთა შედგენილობაც ძევს ზღვრული ხსნადობის
არის მარჯვნივ ან მარცხნივ, მეორე კომპონენტის კონცენტრაცია არაა საკმარისი

რათა წარმოქმნას მეორე თხევადი ფაზა. $t_k$ ტემპერატურის ზევით სისტემა $A$ და $B$ ნებისმიერი კონცენტრაციებით რჩება ერთგვაროვანი ხსნარის მდგომარეობაში, რაც გამოწვეულია ურთიერთხსნადობის ზრდით ტემპერატურის ზრდის შედეგად.

განვიხილოთ I შენადნობის კრისტალიზაციის პროცესი გაწმრევების არეში. $t_2$ ტემპერატურის დროს, როცა ამ შენადნობის ფიგურული წერტილი აღმოჩნდება $ak$ ხაზზე, ერთგვარი თხევადი ფაზიდან იწყება წარმოშობა $d$ წერტილის შედგენილობის მეორე ფაზის წვეთებისა. ტემპერატურის შემდგომი დაწევით წვეთები იზრდება და მეორე ფაზის შედგენილობა შეიცვლება $kb$ ხაზის გასწვრივ $d$ წერტილიდან $b$ წერტილამდე, ე. ი. $B$ კომპონენტის კონცენტრაციის ზრდისაკენ. ამასთან, საწყისი თხევადი ფაზის შედგენილობა შეიცვლება $ka$ ხაზით $C$ წერტილიდან $a$-მდე, ე. ი. $B$ კომპონენტის კონცენტრაციის შემცირებისაკენ.

ამგვარად, აღებულ შემთხვევაში ადგილი აქვს $B$ კომპონენტის დიფუზიურ გადასვლას საწყისი თხევადი ფაზიდან ახლად წარმოქმნილ ფაზაში, რომელიც შემდეგაც განუწყვეტლივ მდიდრდება და რაღაც $t$ ტემპერატურაზე ეს ფაზა მთლიანად გაჯერებული აღმოჩნდება $B$ კომპონენტით. ამ ფაზის შედგენილობა განისაზღვრება $b$ წერტილით. ამ დროს მყარ ფაზაში იწყება $B$ კომპონენტის გამოყოფა, ე. ი. იწყება მისი კრისტალიზაცია.

თხევადი ფაზის შედგენილობა, რომელიც $t_m$ ტემპერატურაზე გამოყოფს $B$ კომპონენტს, კარგავს მას და ღარიბდება, რის გამოც შედგენილობით უახლოვდება მეორე თხევად ფაზას, რომელსაც ამ ტემპერატურაზე გააჩნია $a$ წერტილის შესაბამისი შედგენილობა.

## § IV.4. სამკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის აგება

პრაქტიკაში ხშირად გვხვდება სამკომპონენტიანი სისტემებიც. მათი მდგომარეობის მთლიანი დიაგრამის ასაგებად საჭიროა კოორდინატთა სისტემა ხუთი ურთიერთპერპენდიკულარული ღერძით, რომლებზედაც შესაძლოა აღვნიშნოთ წნევა, ტემპერატურა, სხვადასხვა ფაზის მოლური მოცულობები, ამ ფაზაში შემავალი პირველი და მეორე კომპონენტების მოლების ნაწილები; ასეთი დიაგრამის აგება შეუძლებელია. არსებობს მისი აგების გამარტივებული შესაძლებლობანი: პირველია ამ დიაგრამის პროექცია ოთხი განზომილების მქონე სივრცეზე ტემპერატურის, წნევის, ორი კომპონენტისა და მოლური ნაწილების კოორდინატებით, ე. ი. დიაგრამაზე არ იქნება გამოსახული მეხუთე კოორდინატი — ფაზების მოლური მოცულობანი.

გამარტივების მეორე შემთხვევა: თუ წნევას მივიღებთ მუდმივ სიდიდედ, მაშინ სამი განზომილების მქონე სივრცეზე შეიძლება ავაგოთ დიაგრამა, რომელიც გამოსახავს, თუ რამდენად არის დამოკიდებული წონასწორული სისტემის შედგენილობა და ფაზათა რიცხვი სისტემის საერთო შედგენილობასა და ტემპერატურაზე მუდმივი წნევის პირობებში.

ზემოაღნიშნული სამკომპონენტიანი სისტემის გამარტივებული მდგომარეობის დიაგრამის აგებისათვის იყენებენ ჰიბს-როზებომის სამკუთხედს, რომლის საშუალებითაც ძალზე ხელსაყრელად აისახება აღნიშნული სისტემის შედგენილობა.

ამისათვის ირჩევენ სამკოორდინატიან მოცულობით სისტემას (ნახ. IV.12). ორი ღერძი, რომლებიც ორი კომპონენტის კონცენტრაციებს გამოსახავენ გრაფიკულად, ერთმანეთის გადაკვეთასთან ქმნიან 60°-იან კუთხეს. მესამე — ვერ-

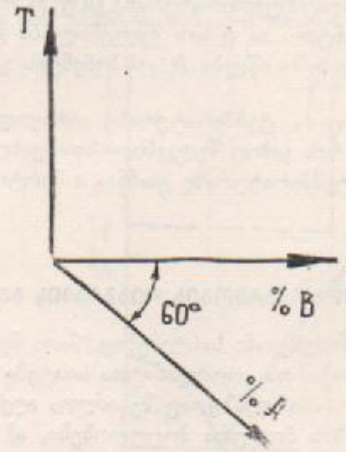
ტიკალური ღერძი ტემპერატურას აღნიშნავს. ასეთი კოორდინატთა სისტემის უპირატესობა ის არის, რომ კუთხე კონცენტრაციის აღმნიშვნელ ღერძებს შორის ტოლია 60°-ისა და მათი მასშტაბი ერთნაირია, მაშინ ისინი ქმნიან ტოლგვერდა სამკუთხედს, რაც საშუალებას გვაძლევს ძალზე მარტივად განვსაზღვროთ მესამე კომპონენტის კონცენტრაცია. ამ სამკუთხედს ეწოდება კონცენტრაციული და წარმოადგენს სამკომპონენტიანი სისტემის შედგენილობის გამომსახველი დიაგრამის საფუძველს.

გეომეტრიიდან ცნობილია, რომ ყოველ ტოლგვერდა სამკუთხედს ახასიათებს შემდეგი თვისებები (ნახ. IV.13): ა) სამკუთხედის შიგა ნებისმიერი წერტილიდან მის გვერდებზე დაშვებული პერპენდიკულარების ჯამი ტოლია მისი სიმაღლისა, ე. ი. $Ma+Mb+MC=CB$; ბ) სამკუთხედის შიგა ნებისმიერ წერტილზე სამკუთხედის გვერდების პარალელურად გავლებული მონაკვეთების ჯამი ტოლია სამკუთხედის გვერდისა, ე. ი.

$$Ma+Mb+Mc=AB=BC=AC$$

ან

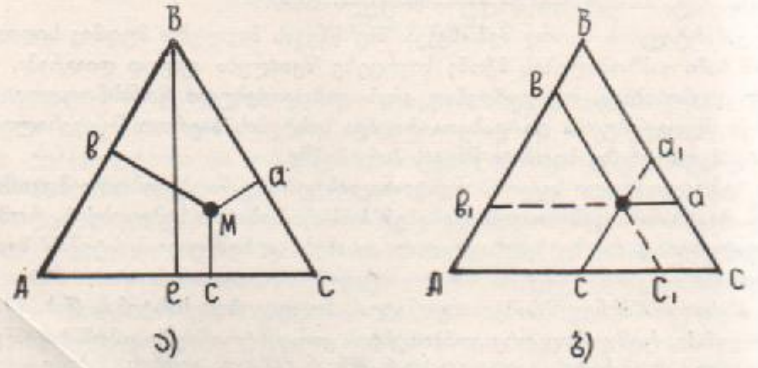
$$Ma_1+Mb_1+Mc_1=AB=BC=AC$$




ნახ. IV.12. სამკოორდინატიანი მოცულობრივი სისტემა.

სამკუთხედის ეს თვისება გამოიყენება სამმაგი შენადნობის შედგენილობის განსასაზღვრავად. თუ სამკუთხედის სიმაღლეს მივიღებთ შენადნობის წონითი რაოდენობის 100%-ად, მაშინ პერპენდიკულარის სიდიდე, რომელიც დაშვებულია შენადნობის შესაბამისი წერტილიდან რომელიმე კომპონენტის მოპირდაპირე გვერდზე, გამოსახავს ამ კომპონენტის პროცენტულ რაოდენობას. მაგალითად, შენადნობისათვის, რომელიც გამოსახულია $M$ წერტილით, გვექნება კომპონენტების შემდეგი შედგენილობა:

$$\%A=Ma;\quad \%B=Mb;\quad \%C=Mc.$$




ნახ. IV.13. ჰიბს-როზებოომის სამკუთხედი.

ყოველი კომპონენტის ჯამი იქნება

$$\%A+\%B+\%C=Ma+Mb+Mc=100\ \%.$$

სამკუთხედის წვეროებს შეესაბამება $AB$ ან $C$ კომპონენტების წონითი რაოდენობის 100%-ი, ხოლო შენადნობში შემავალი კომპონენტების წონითი რაოდენობა განისაზღვრება იმ მონაკვეთებით, რომლებიც გვერდების პარალელურია და აღებული კომპონენტის მოპირდაპირედ მდებარეობს.

$M$ შენადნობისათვის (ნახ. IV.13,ბ) გვექნება:

$$\%A=Ma;\ \%B=Mb;\quad \%C=Mc.$$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ

$$Ma=Ma_1=aa_1=C_1C,$$
$$Mb=Mb_1=bb_1=cA,$$
$$Mc=Mc_1=CC_1,$$

მაშინ, თუ $AB$ გვერდი ტოლია 100%-ისა,

$$\%A=c_1B;\quad \%B=cA;\quad \%C=cC_1.$$

ტოლგვერდა სამკუთხედის მეორე თვისებაზე დაფუძნებული ეს ბოლო ხერხი ფართოდ გავრცელდა, რადგანაც შეიძლება უშუალოდ განისაზღვროს შემადგენელი კომპონენტების რაოდენობა.

მივმართოთ კონცენტრაციული სამკუთხედის ზოგიერთ თვისებას:

1) სამკუთხედის წვეროები შეესაბამებიან სუფთა კომპონენტებს;

2) სამკუთხედის გვერდებზე მდებარე წერტილები გამოსახავენ ორკომპონენტიან შენადნობს;

3) სამკუთხედის შიგა არეში მოთავსებული წერტილები გამოსახავენ სამკომპონენტიან შენადნობს;

4) სამკუთხედის გვერდის პარალელურ წრფეზე მდებარე წერტილები გამოსახავენ შენადნობს მოპირდაპირე კომპონენტის უცვლელობით;

5) სამკუთხედის წვეროდან (რომელიც ერთ-ერთ კომპონენტს შეესაბამება) გამოსულ წრფეზე მდებარე წერტილები გამოსახავენ შენადნობს, დანარჩენი ორი კომპონენტი უცვლელია და მათ შეესაბამება სამკუთხედის ორი კუთხე.

## თავი V

# შენაერთების თერმული დისოციაცია

### § V.1. ქანგეულების დისოციაცია

შენაერთების თერმული დისოციაცია საფუძვლად უდევს ყველა ქიმიურ და მეტალურგიულ პროცესს, რადგანაც შენაერთების დისოციაციის ხარისხი წარმოადგენს მათი სიმტკიცის ან თერმოდინამიკური მდგრადობის საზომს. ქანგეულების, სულფიდებისა და სხვა მარილის მსგავსი შენაერთებისათვის მართებულია იგივე წარმოქმნა—დაშლის კანონზომიერებანი, რომლებიც შესაძლოა წარ-

მოვადგინოთ ორვალენტიანი ლითონის ჟანგეულის დაშლის განზოგადებული რეაქციით

$$2MeO \rightleftarrows 2Me + O_2 + \Delta H.$$

ჟანგეულის დისოციაცია მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმით ($-Q$) და ენერგიის ზრდით ($\Delta H$); ნივთიერების კონდენსირებული მდგომარეობიდან აიროვან მდგომარეობაში გადასვლას დიდი მნიშვნელობა აქვს მრავალი ქიმიური და ტალურგიული პროცესისათვის. დამტკიცებულია, რომ კომპონენტებს შორის რეაქციები მიმდინარეობს აიროვანი ფაზის მეშვეობით; მყარ მდგომარეობაში კომპონენტებს შორის რეაქციები აღნიშნული ფაზის გარეშე ძალზე ნელა მიმდინარეობს.

ამასთან დაკავშირებით, დიდი მნიშვნელობა აქვს არა მხოლოდ ნივთიერების აიროვან მდგომარეობას სტანდარტულ პირობებში, არამედ კონდენსირებული ნივთიერების ორთქლის წნევასაც. დაბალ წნევაზე აიროვანი ნაერთები უახლოვდება იდეალურ ხსნარებს. აიროვან მდგომარეობაში ნივთიერებათა გადასვლა საფუძვლად უძევს რაკტიფიკაციის (მეორადი გამოხდა-გაწმენდის), ხსნარების თერმოდინამიკური, რაფინირების, აღდგენისა და სხვა მრავალი ქიმიური თუ ტალურგიული ტექნოლოგიის პროცესის თეორიასა და პრაქტიკას. კონდენსირებული მდგომარეობიდან ნივთიერებათა აიროვან მდგომარეობაში გადასვლასთან ახლავს თავისუფალი ენერგიის ცვლილება.

განვიხილოთ მარტივი შემთხვევა, როცა მყარ ნივთიერებათა შორის ხსნარები არ წარმოიქმნებიან, ე. ი. როცა ჟანგეულები და კარბონატები წარმოქმნიან დამოუკიდებელ თავისუფალ ფაზებს, რომელთა რიცხვიც (აიროვანის ჩათვლით) სამის ტოლია. ამგვარად, გვაქვს ორკომპონენტიანი სისტემა სამი ნივთიერებითა და რეაქციის ერთი განტოლებით. ფაზათა კანონის საფუძველზე გვექნება

$$F = 2 - 3 + 2 = 1.$$

ასეთი წონასწორობის სრული აღწერისათვის საკმარისია პარამეტრების ($p$ და $T$) მინიმუმი. თავისუფლების ხარისხის რიცხვის თანახმად, ერთი რომელიმე პარამეტრთაგანი დამოუკიდებელი სიდიდეა. ამგვარად, სუფთა დამოუკიდებელი ფაზების ურთიერთქმედებისას ჟანგბადის წონასწორული წნევა წარმოადგენს მხოლოდ ტემპერატურის ფუნქციას

$$p_{O_2} = f(T).$$

იგი არ არის დამოკიდებული ფაზათა რაოდენობრივ ფარდობასა და დამატებით გარდაქმნებზე, რაც შესაძლოა აიროვანი კომპონენტის სისტემაში შეყვანის ან წართმევის შემთხვევაში.

MeO და Me ხსნარების წარმოქმნისას, როცა კონცენტრაცია ($N$) ცვალებადია, ფაზათა რიცხვი მცირდება და თავისუფლების ხარისხი იქნება

$$F = 2 - 2 + 2 = 2.$$

ახალი სისტემის აღწერისათვის ($p$, $T$, $N$) ცვლადების საერთო რიცხვიდან ორი მათგანი გვევლინება დამოუკიდებელ სიდიდედ. ხსნარებში ნივთიერებათა ურთიერთქმედებისას ჟანგბადის წონასწორული წნევა სადისოციაციო ჟანგეულზე განისაზღვრება ხსნარის ტემპერატურითა და კონცენტრაციით

$$p_{O_2} = f(T, N).$$

მოცემულ $T$-ს მნიშვნელობაზე შესაძლოა მრავალი წონასწორული მდგომარეობის მიღება $p_{O_2}$ სხვადასხვა მნიშვნელობით, რომლებიც დამოკიდებულია ხსნარის

შედგენილობასა და მათში შემავალი მორეაგირე კომპონენტების მდგომარეობაზე. რაოდენობრივ ფორმაში ეს გამოსახავს წონასწორობის მუდმივას

$$K'_p = \frac{p_{O_2} \cdot p^2_{Me}}{p^2_{MeO}}. \qquad (V.1)$$

ლითონისა და ჟანგეულის ორთქლის წნევა $p_{O_2}$ და $p_{MeO}$—შეიძლება იყოს ცვლადი სიდიდეები. მიუხედავად ამისა, მრავალი სისტემისათვის ნივთიე რებათა ორთქლის წნევა სუფთა კონდენსირებულ ფაზაზე მუდმივი ტემპერატურის დროს წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს. მაშინ

$$K_p = p_{O_2}. \qquad (V.2)$$

$K_p$ რიცხვითი გამოსახულება რჩება უცვლელი, თუ გავითვალისწინებთ ხსნარში მარეაგირებელი ჟანგეულისა და ლითონის აქტიურობებს

$$K_p = \frac{p_{O_2} \cdot a^2_{Me}}{a^2_{MeO}}, \qquad (V.3)$$

როგორც (V.2) გამოსახულება გვიჩვენებს, $p_{O_2}$ სიდიდე წარმოადგენს ჟანგეულის უკუგარდაქმნის მთლიანად დამთავრების რაოდენობრივ მახასიათებელს. ჟანგეულის წარმოქმნის ან დაშლის რეაქციის ჟანგბადის წონასწორულ წნევას ($p_{O_2}$) ეწოდება ჟანგეულის დისოციაციის დრეკადობა და წარმოადგენს მისი მდგრადობისა და სიმტკიცის საზომ სიდიდეს.

როცა ხსნარი არა გვაქვს ($a_{MeO} \approx a_{Me} \approx 1$), ჟანგეულის დისოციაციის დრეკადობა უშუალოდ დაკავშირებულია წონასწორობის მუდმივასთან და წამოადგენს მხოლოდ ტემპერატურის ფუნქციას

$$p_{O_2(g)} = \frac{1}{K} = \varphi(T). \qquad (V.4)$$

როცა $p_{O_2} = 1$ ატ, იზობარული პოტენციალის ნორმალური ცვლილება იქნება

$$-\Delta Z^0 = -RT \ln K = -RT \ln p_{O_2}. \qquad (V.5)$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ ჟანგეულის დისოციაციის დრეკადობა, ისევე როგორც იზობარული პოტენციალის ($-\Delta Z^0$) ცვლილება, სტანდარტულ პირობებში შესაძლოა გამოვიყენოთ ნივთიერების (ჟანგეულებისა და ელემენტების) ჟანგბადთან ნორმალური ნათესაობის ან ჟანგეულის შედარებითი სიმტკიცის შესაფასებლად. რამდენადაც მეტია პოტენციალის ვარდნა შენაერთის წარმოქმნის დროს და ნაკლებია დისოციაციის დრეკადობა, იმდენად მეტია ჟანგბადთან ნივთიერების ნორმალური ნათესაობა და პირიქით.

დაჟანგვის რეაქცია ეგზოთერმულია და წონასწორობის მუდმივა კლებულობს, ხოლო დისოციაციის დრეკადობა იზრდება ტემპერატურასთან ერთად (ნახ. V. 1); სხვა სიტყვებით, ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მცირდება დასაჟანგი ნივთიერებების ნათესაობა ჟანგბადთან და ჟანგეულის სიმტკიცე. პროცესის მიმართულება განისაზღვრება $\Delta Z$-ის მიხედვით და გამოისახება შემდეგი ტოლობით

$$\Delta Z = RT (\ln p_{O_2} - \ln p_{O_2(g)}). \qquad (V.6)$$

თუ $p_{O_2(g)} > p_{O_2}$ (სადაც $p_{O_2(g)}$ არის აიროვან ფაზაში ჟანგბადის ფიზიკური პარციალური წნევა), მაშინ რეაქცია მიდის დაჟანგვის მიმართულებით. V.1 ნახაზზე ასეთ არაწონასწორულ სისტემას ეთანადება მრუდის ზემოთ მოთავსებული არე.

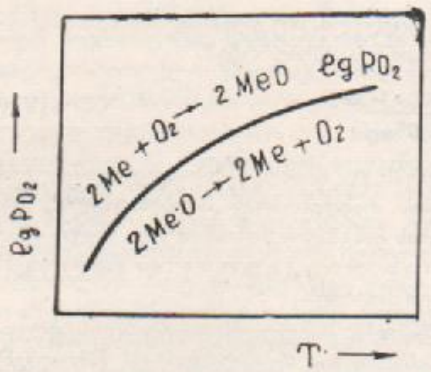
ქანგეულის დისოცირებისათვის, რომელიც მიმდინარეობს წონასწორული
დის ქვემო არეში, აუცილებელია $p_{O_2(g)} > p_{O_2}$.

წონასწორობის მუდმივას მსგავსად, დისოციაციის დრეკადობის სიდიდე
იძებნება თერმოდინამიკური შეფარდებიდან

$$\lg p_{O_2} = -\lg K = \frac{\Delta H^0_T}{4{,}574\,T} - \frac{\Delta S^0_T}{4{,}574},$$

ან ემპირიული დამოკიდებულების მიხედვით

$$\lg p_{O_2} = \frac{A}{T} + B.$$




ნახ. V.1. ქანგეულის დისოციაციის დრეკადობის ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

მაღალი ტემპერატურის ბებში ქანგეულების უმრავლესობა გააჩნია დისოციაციის დრეკადობის მეტად მცირე სიდიდე, რომელიც მაღალ ტემპერატურაზე თავის ფიზიკურ არსს და ნება, როგორც საანგარიშო მოდინამიკური მახასიათებელი (ცხრ. V.1).

V.1 ცხრილის მონაცემებიდან მობს ქანგბადთან ცხრილში მული ელემენტების მაღალ ობას და მათი ქანგეულების მოქმნის რეაქციების შეუქცევბას. ეს იმას ნიშნავს, რომ მოცული ელემენტები თერმოდინამიკრად არამდგრადია ატმოსფეროში, რომელიც შეიცავს ქანგბადის თუნდაც უმნიშვნელო კონცენტრაციას, და კინეტიკურად ხელსაყრელ პირობებში ისინი მთლიანად დაიქმნებიან ქანგეულებად. მათი თერმული დისოციაცია პრაქტიკულად განხორციელებელია. ამისათვის საჭიროა ქანგბადის წნევის შემცირება შეუძლებლად მცირე სიდიდემდე, ან ტემპერატურის ისე გაზრდა, რაც ჩვეულებრივ პირობებში შეუძლებელია. ამიტომაც არის, რომ ჩვეულებრივ პირობებში დედამიწის ქერქში (გარდა ძვირფასი ლითონებისა, რომელთა ქანგეულებიც არამდგრადია) ლითონების უმეტესობა გვხვდება ქანგეულების სახით.

ცხრილი V.1

**ქანგეულების წარმოქმნის ზოგიერთი რეაქციისათვის დრეკადობის ლოგარითმი, თბური ეფექტი და ენტროპიის ცვლილება**

| ელემენტი | ქანგეულების წარმოქმნის რეაქციები | $\Delta H^0_{298}$, კალ/მოლ | $\Delta S^0_{298}$, კალ/გრად · მოლ · $O_2$ | $\lg p_{O_2}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1000°K | 1600°K |
| Cu | $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$ | −81200 | −32,65 | −9,94 | −3,8 |
| Ni | $2Ni + O_2 = 2NiO$ | −116800 | −34,87 | −16,02 | −6,2 |
| Fe | $2Fe + O_2 = 2FeO$ | −129000 | −33,63 | −20,64 | −9,0 |
| Mn | $2Mn + O_2 = 2MnO$ | −186200 | −35,45 | −32,70 | −17,0 |
| Si | $Si + O_2 = SiO_2$ | −208510 | −43,43 | −36,10 | −18,0 |
| Al | $^4/_3Al + O_2 = ^2/_3Al_2O_3$ | −262200 | −39,30 | −46,70 | −23,0 |
| Mg | $2Mg + O_2 = 2MgO$ | −292200 | −51,53 | −53,20 | −27,0 |
| Ca | $2Ca + O_2 = 2CaO$ | −303400 | −49,93 | −55,60 | −30,0 |

V.1 ცხრილში ელემენტები განლაგებულია დისოციაციის დრეკადობის კლების მიხედვით. შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ რამდენადაც მეტია ჟანგბადის წარმოქმნის რეაქციის ეფექტის აბსოლუტური სიდიდე, იმდენად ჟანგეული უფრო მდგრადი და მტკიცეა, ან პირიქით. ეს მართებულია იმ შემთხვევებისათვის, როცა $\lg p_{O_2}$ განისაზღვრება უმთავრესად (V.7) განტოლების პირველი წევრის ენერგიის ფაქტორით. მაღალი ტემპერატურის დროს, განსაკუთრებით იმ რეაქციებისათვის, რომელთა თბური ეფექტების მნიშვნელობანი ერთმანეთთან ახლოს არიან, ეს მიმდევრობა ცალკეული ელემენტებისათვის შეიძლება სხვანაირი იყოს. ამიტომაა, რომ ჟანგეულების სიმტკიცე-მდგრადობის, ან ჟანგბადთან ნათესაობის შესახებ მსჯელობენ არა თბური ეფექტების, არამედ სტანდარტული იზობარული პოტენციალების ცვლილების ან დისოციაციის დრეკადობის სიდიდეების მიხედვით.

## § V.2. ჟანგეულების დისოციაციის დრეკადობა ხსნარებისა და ფაზური გარდაქმნების მოწანილეობით

შედუღების ან რჩილვის პროცესებში მარეაგირებელი ნივთიერებანი (ლითონი, ფლუსი და სხვ.), როგორც წესი, იმყოფებიან მყარი ან თხევადი ხსნარების მდგომარეობაში. გარდა ამისა, შესაბამის ტემპერატურებზე ისინი განიცდიან ფაზურ გარდაქმნებს—აგრეგატულს ან პოლიმორფულს. ყოველივე ეს თავისთავად გავლენას ახდენს პროცესის თერმოდინამიკური პარამეტრის მნიშვნელობებზე და ამდენად—ნათესაობის ან დისოციაციის დრეკადობის სიდიდეებზეც.

თუ მივიღებთ, რომ სტანდარტულ მდგომარეობაში დასაჟანგი ნივთიერება (Me) და ჟანგეული (MeO) წარმოადგენენ სუფთა ფაზებს, გაჯერებული ხსნარების არსებობისას კი აღნიშნულ ნივთიერებათა აქტიურობა დამოკიდებული იქნება კონცენტრაციაზე და არ იქნება ერთის ტოლი, ამ შემთხვევაში დისოციაციის დრეკადობა $p'_{O_2}$ დამოკიდებულია არა მარტო ტემპერატურაზე, არამედ კონცენტრაციაზეც (აქტიურობაზე), მაშინ

$$p'_{O_2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{a^2_{MeO}}{a^2_{Me}}, \tag{V.9}$$

$\frac{1}{K}$ სიდიდე შეიძლება შევცვალოთ სუფთა ნივთიერებების დისოციაციის დრეკადობით, გვექნება

$$p_{O_2}' = p_{O_2} \cdot \frac{a^2_{MeO}}{a^2_{Me}}. \tag{V.10}$$

$i$ კომპონენტის აქტიურობა კონცენტრაციაზე დამოკიდებულია შემდეგი ფარდობით

$$a_i = \gamma_i N_i, \tag{V.11}$$

სადაც $N_i$ არის კონცენტრაცია—გამოსახული მოლებით, ხოლო $\gamma_i$—აქტიურობის კოეფიციენტი.

მოცემულ ტემპერატურაზე $\gamma_i$ შედგენილობის რთული ფუნქციაა. (V. II) ფარდობის გამოყენებით გვექნება

$$p'_{O_2} = p_{O_2} \frac{(\gamma_{MeO} \cdot N_{MeO})^2}{(\gamma_{Me} \cdot N_{Me})^2}. \tag{V.12}$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ ნივთიერებათა აქტიურობა ...თი კონცენტრაციის გადიდებასთან ერთად, შესაძლებელია ჩამოვაყალ...დეგი ხარისხობრივი შედეგები:

ა) მადისოცირებელი ჟანგეულის კონცენტრაციის შემცირებასთან ... მცირდება დისოციაციის ხარისხი და იზრდება მისი მდგრადობა;

ბ) დასაჟანგი ნივთიერების კონცენტრაციის შემცირება იწვევს დის... ხარისხის ზრდასა და ნათესაობის შემცირებას.

განვიხილოთ ფაზური გარდაქმნების გავლენა ჟანგეულის დისოციაც... ილუსტრაციოდ ავიღოთ შემდეგი რეაქციის მაგალითი

$$2Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2FeO_{(s)}.$$

ოთახის ტემპერატურიდან 1600°C ტემპერატურამდე სისტემის გახურებით ... კონდენსირებული ნივთიერებანი განიცდიან გარდაქმნებს, რომელთაც თან ... შესაბამისი თბური ეფექტი (ცხრ. V. 2).

ცხრილი ...

რკინისა და მისი ქვეოქსიდების ფაზური გარდაქმნის ტემპერატურა და თბური ეფექტი

| ფაზური გარდაქმნა | ტემპერატურა, °C | თბური ეფექტი $\Delta Z^0$, კალ/მოლი |
|---|---|---|
| 1. $\alpha$—Fe $\rightleftarrows$ $\beta$—Fe | 777 | 167 |
| 2. $\beta$—Fe $\rightleftarrows$ $\gamma$—Fe | 910 | 345 |
| 3. $FeO_{(\alpha)}$ $\rightleftarrows$ $FeO_{(\alpha)}$ | 1370 | 7660 |
| 4. $\gamma$—Fe $\rightleftarrows$ $\delta$—Fe | 1400 | 245 |
| 5. $\delta$—Fe $\rightleftarrows$ $Fe_{(\alpha)}$ | 1540 | 3560 |

ცხრილის პირველ გრაფაში მოცემული 1,2 და 4 პუნქტები შეესაბამებიან ... ნის პოლიმორფულ გარდაქმნებს, ხოლო 3 და 5—ფაზების დნობას. ამგვარ... წონასწორული სისტემები სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში შეიც... სხვადასხვა კონდენსირებულ ფაზებს. მაგალითად, 777°C-მდე არსებობს $\alpha$—Fe ... $FeO_{(\alpha)}$, 1370—1400°C ინტერვალში—$\gamma$—Fe და $FeO_{(s)}$, ხოლო 1540°C-ის ... ვით—$FeO_{(s)}$ და $Fe_{(s)}$ ფაზები. ტემპერატურის ყოველ ინტერვალში რეაქ... გააჩნია თავისი წონასწორობის მუდმივა და ახასიათებს იზობარული პოტენ... ლის ($-\Delta Z^0$) მკვეთრი დაქვეითება. მაშასადამე, ტემპერატურის ცვლილებაზე ... მოკიდებული ჟანგეულის დისოციაციის დრეკადობის ცვლილება. განვიხილ... საკითხი დაწვრილებით:

რეაქციის თბური ეფექტი $T$ ტემპერატურაზე იქნება

$$\Delta H^0_T = H_2^0 - H_1^0.$$

ამ შემთხვევაში: $H_2^0 = 2H^0_{FeO}$ — ორი მოლი FeO-ს ენტალპია $T$ ტემპერატ... რაზე;

$H_1^0 = 2H^0_{Fe} + H^0_{O_2}$—ორი გრამ-ატომი რკინისა და 1 მოლი ჟანგ... დის ენტალპიებია იმავე ტემპერატურაზე.

რეაქცია ეგზოთერმულია, ე. ი. $H_2^0 < H_1^0$ ცალკეულად აღებულ ნივთიერე...

თა ენტალპიის ცვლილების ხასიათი ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით განისაზღვრება თერმოდინამიკური შეფარდებით

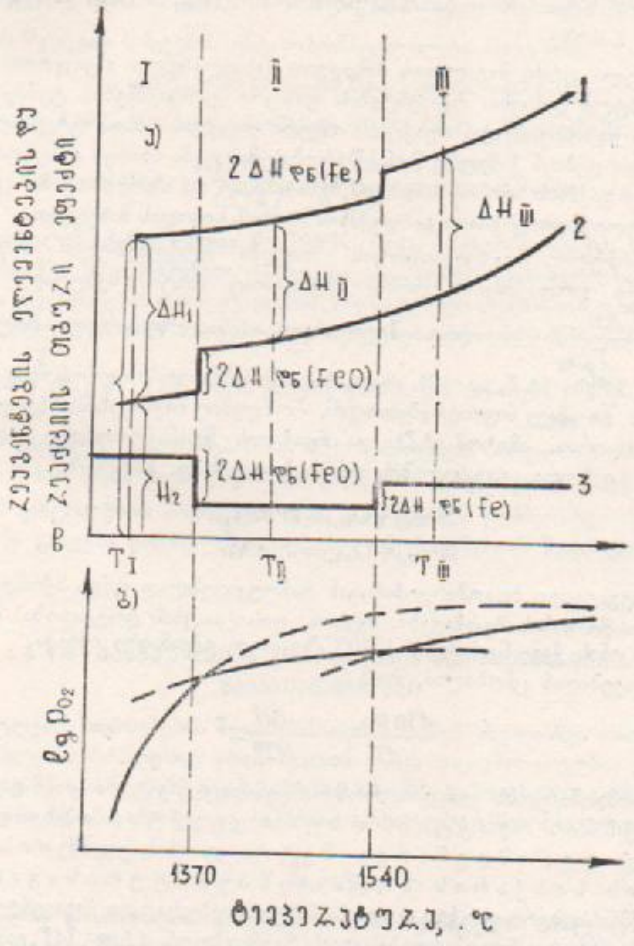
$$\frac{\partial H_i}{\partial T} = C_{pi}, \qquad (V.13)$$

სადაც $C_{pi}$ ნივთიერების იზობარული თბოტევადობაა.

რადგანაც $C_{pi} > 0$, მაშინ $\frac{\partial H}{\partial T} > 0$. ამგვარად, ცალკეული რეაგენტების ენტალპია ყოველთვის წარმოადგენს ტემპერატურის მზარდ ფუნქციას (ნახ. V. 2; 1 და 2 მრუდები). რეაქციის მარჯვენა და მარცხენა ნაწილებში მოცემულ ნივთიერებათა ენტალპიების სხვაობის ტოლი თბური ეფექტისათვის

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p, \qquad (V.14)$$

სადაც $\Delta C_p$ რეაგენტების თბური ეფექტების სხვაობაა, რომლის შესაბამისად $\Delta H$ იზრდება ან მცირდება ტემპერატურის ცვლილების მიხედვით.




ნახ. V.2 . რეაგენტების ენტალპიისა და რეაქციის თბური ეფექტის (ა) და FeO-ს დისოციაციის დრეკადობის ლოგარითმის (ბ) ცვლილება ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით.

დავუშვათ, რომ ნივთიერებათა თბოტევადობა ქიმიური წონასწორობის მხარეს ერთმანეთის ტოლია, ე. ი. $\Delta C_p = 0$, ან $H_1^0$ და $H_2^0$ ხაზები პარალელურია და თბური ეფექტების სხვაობა რჩება მუდმივი ყოველ ტემპერატურაზე (I, II და III).

ყოველი ფაზური გარდაქმნის შემთხვევაში ნივთიერებათა ენტალპიათა და თან რეაქციის თბური ეფექტი ნახტომისებურად იცვლება. რკინის პოლიმორფული გარდაქმნისათვის $\Delta H$ მცირეა (იხ. ცხრ. V, 2); გამარტივებისათვის ჩავთვალოთ მხოლოდ $H^0$ და $\Delta H^0$ ცვლილება რკინისა და FeO-ს დნობაზე.

FeO-თვის $2H^0_{FeO}$ და, მაშასადამე, $H_2^0$ იზრდება 137°C-ზე $2 \cdot 7660 =$ [illegible] კალორიით; რკინისათვის $2H^0_{Fe}$ და $H_1^0$ იზრდება 1540 °C-ზე $2 \cdot 3560 = 712$[illegible] კალორიით.

რკინისა და მისი ქვეჟანგის ენტალპიის ცვლილებანი სხვადასხვანაირად შედებენ თბური ეფექტის ($\Delta H$) აბსოლუტურ სიდიდეზე: 1370—1540°C ფარგალში ქვეჟანგის დნობის შემდეგ იგი მცირდება 15320 კალორიით, $\Delta H_{II}$, ხოლო 1540°C ზევით იზრდება 7120 კალორიით, $\Delta H_{III} > \Delta H_{II}$. ეს ცვლილება ნაჩვენებია ნახაზზე.

განხილული კერძო მაგალითის მიხედვით შესაძლებელია გავაკეთოთ შემდეგი განზოგადებული დასკვნა: რეაგენტების ფაზური გარდაქმნების ტემპერატურულ პირობებში ეგზოთერმული რეაქციის თბური ეფექტის აბსოლუტური სიდიდეები მცირდებიან ქიმიური წონასწორობის მარჯვენა მხარეს არსებული ნივთიერებათა გარდაქმნის სითბოს სიდიდის შესაბამისად და იზრდებიან მარცხენა მხარეს არსებული ნივთიერებათა გარდაქმნის სითბოს სიდიდის მიხედვით.

ენდოთერმული რეაქციებისათვის მიიღება შებრუნებული შეფარდებანი. ფაზური გარდაქმნების დროს ენტროპიაც ნახტომისებურად იცვლება: $\Delta S_{\text{გარდ}} = \frac{\Delta H_{\text{გარდ}}}{T_{\text{გარდ}}}$ სიდიდით. მიუხედავად ამისა, იზობარული პოტენციალის ცვლილება რჩება ($\Delta Z_{\text{გარდ}} = 0$), რადგანაც წონასწორობის ტემპერატურა ამ შემთხვევაში ერთი და იმავე ნივთიერებისათვის, რომლებიც იმყოფებიან სხვადასხვა ფაზაში, ერთნაირია. ამიტომ $\Delta Z^0$ და რეაქციის წონასწორობის მუდმივა იცვლებიან ფაზური გადასვლების დროს. მაგალითად, 1370°C-ზე

$$2Fe_{(მყ)} + O_{2(ა)} = 2FeO_{(ს ფ)},$$
$$2Fe_{(მყ)} + O_{2(ა)} = 2FeO_{(ა)}.$$

FeO-ს აგრეგატული მდგომარეობისაგან დამოუკიდებლად უნდა ჰქონდეთ ერთნაირი წონასწორობის მუდმივები. აქედან, დისოციაციის დრეკადობა მყარ ხსნარ რკინის ქვეჟანგისათვის 1370°C-ზე ასევე ერთნაირი იქნება.

წინა თავებიდან ცნობილია, რომ

$$\frac{d \ln p_{O_2}}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}.$$

აქედან გამომდინარეობს დასკვნა, რომ რამდენადაც მეტია ქიმიური წარმოქმნის რეაქციის თბური ეფექტის აბსოლუტური სიდიდე, იმდენადვე მეტია დისოციაციის დრეკადობის სიჩქარის ზრდა ტემპერატურისაგან. ეს ნიშნავს, რომ გარდაქმნის თბური ეფექტი იცვლება ნახტომისებურად და რეაგენტების ასეთი დასხვა აგრეგატული მდგომარეობისათვის წარმოებულს $d \ln p_{O_2}/dT$ გააჩნია [illegible]

დენიმე მნიშვნელობა. ეს მოვლენა არის მიზეზი იმისა, რომ $K$ და $p_{O_2}$ ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების მრუდზე წარმოიქმნება ტეხილები, რომელთა გადატეხის წერტილები ფაზურ გარდაქმნებს შეესაბამებიან (მრუდი 4). კერძოდ, FeO დნობის შემდეგ (1370 °C) თბური ეფექტის სიდიდე მცირდება და მრუდი იღებს შედარებით დამრეც სახეს. 1540°C ზევით რკინის დნობის ხარჯზე $\Delta H$ ზრდასთან დაკავშირებით, სიმრუდე იზრდება.

როგორც ვიცით, ცხრილებსა და ცნობარებში რეაქციის თბური ეფექტები, ენტროპია და ნივთიერებათა თბოტევადობანი მოცემულია ოთახის ტემპერატურის მიხედვით. წონასწორობის მუდმივას ან $p_{O_2}$-ს საანგარიშო განტოლებანი შედგებიან ამ მონაცემებისაგან. მაგალითად, განხილული რეაქციისათვის $\Delta H^0_{298} = -129000$ კალ, ხოლო რეაგენტების ენტროპიის აბსოლუტური მნიშვნელობა იქნება:

$$S^0_{298\,(\alpha-Fe)} = 6{,}5; \quad S^0_{298\,(O_2)} = 49{,}03; \quad S^0_{298\,(FeO_{sq})} = 14.2 \text{ კალ/გრად. მოლი.}$$

რეაქციის შედეგად სისტემის ენტროპიის ცვლილება მოგვცემს

$$\Delta S^0_{298} = 2 \cdot 14{,}2 - 49{,}03 - 2 \cdot 6{,}5 = -33{,}63.$$

თუ ჩავსვამთ $\Delta H^0_{298}$ და $\Delta S^0_{298}$ მნიშვნელობებს (V.7) განტოლებაში, მივიღებთ

$$\lg p_{O_2} = -\frac{129000}{4.574\,T} + \frac{33{,}63}{4.574} = -\frac{28190}{T} + 7{,}35. \qquad (V.15)$$

ეს გამოსახულება მართებულია $T = 298$°K, როცა სისტემაში გვაქვს სუფთა კომპონენტები. $T$-ს სხვა მნიშვნელობებზე, $p_{O_2(FeO)}$ ზუსტი განსაზღვრისათვის აუცილებელია რეაგენტების თბოტევადობის ცოდნა ტემპერატურასთან ურთიერთობაში. მათი საშუალებით (V.15) განტოლება შეივსება ორი წევრით: $\Delta H_T$-თვის ინტეგრალით $\int_{298}^{T} \Delta C_p\,dT$ (კირპოფის განტოლებით), და $\Delta S$-თვის $\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\,dT$-თი. ამ შევსების გარეშეც განტოლების (V.15) გამოყენება სრულიად დამაკმაყოფილებელია მანამ, სანამ ნივთიერება არ განიცდის ფაზურ გარდაქმნებს.

თუ ამ განტოლებით მოვნახავთ $\lg p_{O_2(FeO)}$ მაღალი ტემპერატურისათვის, მაშინ აშკარა გახდება განსხვავებანი არსებულ მონაცემებთან შეფარდებით (მრუდი 5).

## § V.3. ქანგეულების მდგრადობის რაოდენობრივი მახასიათებლები

ქანგეულების თვისებების შეფასებისათვის იღებენ სხვადასხვა რაოდენობრივ მახასიათებლებს, რომლებიც ერთმანეთთან არიან დაკავშირებულნი. ქანგეულების მდგრადობის, ანუ სიმტკიცის საზომად ამჟამად გამოყენებულია მათი დისოციაციის დრეკადობა, რომელიც საჭიროა განხილულ იქნეს როგორც წონასწორობის და არა წნევის სიდიდე

$$K_p = p_{O_2}.$$

ქანგეულის დისოციაციის დრეკადობა არის ქანგეულის სიმტკიცის ისეთივე თერმოდინამიკური მახასიათებელი, როგორც ქანგეულის წარმოქმნის რეაქციის იზობარული პოტენციალის სიდიდის ცვლილება

$$\Delta Z^0 = -RT \ln p_{O_2} = -19{,}123\,T \lg p_{O_2}. \qquad (V.16)$$

ჟანგეულის თვისებისა და მასში ჟანგბადის მდგომარეობის უფრო ხელსაყრელი მახასიათებელია ჟანგბადის პოტენციალის სიდიდე, რომელიც განისაზღვრება ჟანგბადის ქიმიური ($p=1$ ატ-ზე) და ჟანგეულის ჟანგბადის პოტენციალთა (დისოციაციის დრეკადობის $p_0$) სხვაობით

$$\pi_0 = \Delta\mu = RT \ln p_0.$$

ამასთან, ჟანგეულის ჟანგბადის პოტენციალი რიცხობრივად ტოლია ჟანგეულის წარმოქმნის რეაქციისა $\Delta Z^0$-ს; სტანდარტულ პირობებში ჟანგბადის ერთი მოლის მოქმედებით

$$\pi_0 = R\,T \ln p_{O_2} = \Delta Z^0. \qquad (V.17)$$

ხსნარებისათვის (V.17) განტოლება იღებს სახეს:

$$\pi_0 = \Delta Z - RT \ln \frac{a^2_{Me}}{a^2_{MeO}} + \sum \Delta Z, \qquad (V.18)$$

სადაც $\sum \Delta Z$ ფაზური გარდაქმნების შესწორებაა. V.3 ცხრილში ნაჩვენებია ჟანგეულების სიმტკიცის სხვადასხვა მახასიათებლები (შეფარდებული მორეაგირე ჟანგბადის 1 მოლთან).

ცხრილი V.3

**ჟანგეულების წარმოქმნისა და სიმტკიცის თერმოდინამიკური მახასიათებლები**

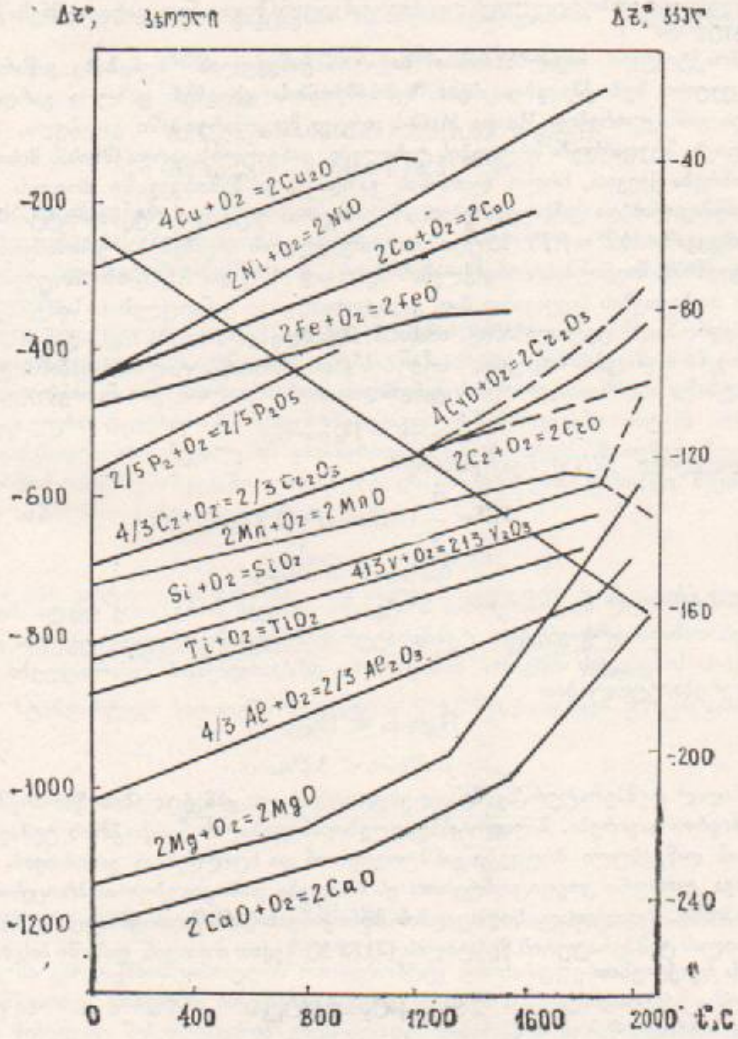
| ჟანგეული | $\Delta H^0_{298}$ | | $\Delta Z^0_{298}$ | | $\lg p_{O_2}$ (1000 °K) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ჯოული/მოლი $O_2$ | კალ/მოლი $O_2$ | ჯოული/მოლი $O_2$ | კალ/მოლი $O_2$ | ჯოული/მოლი $O_2$ | კალ/მოლი $O_2$ |
| $Ag_2O$ | —60290 | —14400 | —20890 | —5000 | —8,366 | —3,360 |
| $Cu_2O$ | —324000 | —75000 | —257840 | —61700 | —2,010 | —7,016 |
| $FeO$ | —534230 | —127600 | —490360 | —117340 | —22,709 | —27,715 |
| $MnO$ | —770790 | —184100 | —725060 | —173500 | —27,584 | —32,59 |
| $SiO_2$ | —876710 | —209400 | —421170 | —196500 | —31,420 | —36,426 |
| $Al_2O_3$ | —1117330 | —266870 | —1053110 | —252000 | —41,381 | —47,387 |

$\Delta Z^0$-ის უარყოფითი მნიშვნელობანი მოწმობენ, რომ ჟანგეულის წარმოქმნის პროცესი თვითნებურად მიმდინარეობს სტანდარტულ პირობებში. ამავე დროს, როგორც ცნობილია, $\Delta Z^0$ სიდიდე გამოსახავს ჟანგეულის მდგრადობასა და ჟანგბადის პოტენციალის დონეს. ჟანგეულის სიმტკიცე კანონზომიერად იზრდება $Ag_2O$-დან $Al_2O_3$-მდე. მიუხედავად მაღალი ტემპერატურისა (1000°K), ჟანგეულის დისოციაციის დრეკადობა $p_{O_2}$ მცირდება $\Delta Z^0$-ის რიცხობრივი მნიშვნელობის შესაბამისად. ამ მიმართულებითვე იცვლება ჟანგბადის პოტენციალის სიდიდე, რომელიც პროპორციულია $\lg p_{O_2}$-ისა. ინერტული ლითონების ჟანგეულების, მაგალითად, ვერცხლის ჟანგის დისოციაციის დრეკადობის სიდიდეები აღწევენ დიდ მნიშვნელობებს, ჩვეულებრივი ლითონებისათვის კი ძალზე მცირე სიდიდეა.

სხვადასხვა ჟანგეულების თვისებების რაოდენობრივ მახასიათებლებს ჩვეულებრივ განაზოგადებენ $\Delta Z^0$ ან $\lg p_{O_2}$ ტემპერატურული დამოკიდებულების მთლიან შემოკლებულ განტოლებებში. ამჟამად დიდად გავრცელებულია ცდების მონაცემებზე დამყარებული ორწევრიანი განტოლება

$$\Delta Z^0 = A + BT, \qquad (V.18)$$

სხვადასხვა ქანგეულების თვისებებზე უფრო ნათელ და მთლიან წარმოდგენას გვაძლევს $\Delta Z^0$-ის ტემპერატურული დამოკიდებულება (ნახ. V.3), რომლის მნიშვნელობის გამომსახველი სწორი ხაზები კანონზომიერად ინაცვლებს ქვემოთ $\Delta Z^0$-ის უარყოფითი მნიშვნელობებისაკენ, ე. ი. ლითონის ქანგბადთან ქიმიური ნათესაობისა და ქანგეულის მდგრადობის ზრდისაკენ, რომლებიც ხასიათდებიან დისოციაციის მცირე დრეკადობითა და ქანგეულის ქანგბადის პოტენციალის მაღალი დონით. ამგვარად, დიაგრამის ზემო ნაწილში მოთავსებულია არმდგრადი ნაერთების მრუდები (მაგალითად, $Cu_2O$, NiO და სხვ.), რომლებიც ხასიათდებიან ქანგბადის მაღალი პოტენციალით. სამაგიეროდ, MgO და CaO-თვის აღინიშნება ქანგბადის ლითონთან შედარებით მტკიცე კავშირი და ქანგბადის პოტენციალის დაბალი დონე.




ნახ. V.3. ქანგეულების წარმოქმნის $\Delta Z^0$-ის ტემპერატურული ფუნქციები.

გრაფიკიდან ჩანს, რომ შედარებით მტკიცე ლითონს $Me''$ შეუძლია წაართვას ჟანგბადი ნაკლებად მტკიცე $Me'$ ლითონის ჟანგეულს, რომლის მრუდიც მოცემულია დიაგრამის ზემო ნაწილში. ამ შემთხვევაში რეაქცია შეიძლება ასე წარმოვადგინოთ

$$Me'O + Me'' = Me''O + Me' \qquad (V.19)$$

და

$$\Delta Z^0 = \frac{1}{2}\,(\Delta Z^0_{Me''O} - \Delta Z^0_{Me'O}). \qquad (V.20)$$

თუ რეაგირებენ დამოუკიდებელი სუფთა ფაზები ხსნარების წარმოუქმნელად, მაშინ სისტემის მისწრაფება ჟანგბადის პოტენციალის გათანაბრებისაკენ

$$\Pi_{O(Me'O)} \rightarrow \Pi_{O(Me''O)}$$

არ შეიძლება განხორციელდეს და ერთი ჟანგეული შეიძლიანად გარდაიქმნება მეორე ჟანგეულად.

პრაქტიკული თვალსაზრისით საჭიროა ჟანგეულის ბუნებაზე ვაწარმოოთ გარკვეული ზემოქმედება. ასეთ ზემოქმედებას ახდენენ ფაზური გარდაქმნები და განსაკუთრებით Me და MeO-ს აირულ მდგომარეობაში გადასვლა, რასაც გრაფიკზე შეეფარდება მრუდების ტეხილები. ჟანგეულის გარდაქმნისას მისი მრუდი იხრება ქვევით, ხოლო ლითონის გარდაქმნის შემთხვევაში მრუდის ტეხილი აღმავალია და განსაკუთრებით ინტენსიურია დუღილის ტემპერატურაზე. ამ შემთხვევაში $\Delta Z^0 = f(T)$ მრუდი და ჟანგეულების თვისებები ერთმანეთს უახლოვდებიან. მაგნიუმის აორთქლების შედეგად MgO და $Al_2O_3$-ის მრუდების ამგვარ მიახლოებას მივყავართ მათ გადაკვეთამდე და ჟანგეულების სიმტკიცეების მიმდევრობათა ცვლილებამდე. ამასთან, შესაძლებელი ხდება MgO-დან $Al_2O_3$-ით აიროვანი მაგნიუმის აღდგენა. მრუდების გადაკვეთის წერტილის შესაბამის ტემპერატურაზე ხდება ჟანგეულების ჟანგბადის პოტენციალთა გათანაბრება, ე. ი.

$$\Pi_{O(Me'O)} = \Pi_{O(Me''O)} \qquad (V.21)$$

და გაცვლითი (V.19) რეაქციისათვის

$$\Delta Z^0 = \frac{1}{2}\,(\Delta Z^0_{Me''O} - \Delta Z^0_{Me'O}) = 0;$$

$$\Delta Z^0_{Me''O} = \Delta Z^0_{Me'O}.$$

წონასწორულ მდგომარეობას სისტემაში აღწევენ მორეაგირე ყველა ნივთიერების თანაბარყოფიერებით. ტემპერატურის შემდგომი ზრდით იცვლება ჟანგეულების სიმტკიცის რიგითი მიმდევრობა და გარდაქმნის მიმართულება განისაზღვრება უტოლობით

$$\Pi_{O(Me'O)} < \Pi_{O(Me''O)};$$

$$\Delta Z^0_{Me'O} < \Delta Z^0_{Me''O}.$$

მაღალ ტემპერატურაზე შესაძლებელია დაბალი ჟანგეულების წარმოქმნა და ურთიერთმორეაგირება. მაღალი ჟანგეულებიდან დაბალის წარმოქმნის ტემპერატურიდან დაწყებული მრუდები განშტოვდებიან და სცილდებიან ერთმანეთს სხვადასხვა კუთხური კოეფიციენტებით; ეს მოვლენა დამოკიდებულია პროცესის ენტროპიაზე. მაგალითად, სილიციუმის მონოჟანგის SiO წარმოქმნას (1785°K) და დუღილის ტემპერატურის წერტილის (2173°K) ზევით აიროვან ფაზაში მის რეაგირებას რეაქციებით

$$2\,Si_{(ა)} + O_2 = 2\,SiO_{(ა)} \qquad (V.22)$$

და

$$2\,SiO_{(ა)} + O_2 = 2\,SiO_{2(ა)} \qquad (V.23)$$

მიგყავართ მრუდების დაცილებამდე, რომელიც გამოისახება განტოლებებით:

$$\Delta Z^0_{(V.\,22)} = -267700 - 92{,}19T \text{ ჯოული}; \qquad (V.24)$$

$$(\Delta Z^0_{(V.\,22)} = -63940 - 22{,}02T \text{ კალ});$$

$$\Delta Z^0_{(V.\,23)} = -1538230 + 494{,}0\ T \text{ ჯოული}; \qquad (V.25)$$

$$(\Delta Z^0_{(V.\,23)} = -367400 + 117{,}99T \text{ კალ}).$$

2173°K ტემპერატურის ზევით მათი მრუდების ასეთი მიმართულება გვიჩვენებს, რომ ტემპერატურის შემდგომი ზრდით აიროვანი SiO-ს სიმტკიცე იზრდება, ხოლო $SiO_2$-ის წარმოქმნისას ჟანგბადის SiO-თან ნათესაობა მცირდება. ეს ნიშნავს შემდეგს: Si გააჩნია აღდგენის შედარებით მაღალი უნარიანობა, ვიდრე $SiO_2$ შედარებით დაბალი ტემპერატურებისათვის (1785 ÷ 2173°K). მყარი SiO რეაგირება (V.22) და (V.23) რეაქციებით შესაძლოა გამოვსახოთ ტოლობებით:

$$\Delta Z^0_{(V.\,22)} = -899910 + 198{,}705T \text{ ჯოული}; \qquad (V.26)$$

$$(\Delta Z^0_{(V.\,22)} = -214940 + 47{,}46T \text{ კალ});$$

$$\Delta Z^0_{(V.\,23)} = -906020 + 203{,}102T \text{ ჯოული}; \qquad (V.27)$$

$$(\Delta Z^0_{(V.23)} = -216400 + 48{,}51T \text{ კალ}).$$

ეს შეფარდებები გამოსახავენ აღნიშნული რეაქციების თერმოდინამიკური მახასიათებლების მიახლოებას ერთმანეთთან. ანალოგიური სურათი გვხვდება ქრომის ქვეჟანგის წარმოქმნისა და რეაგირების შემთხვევაშიც ~1390°K ტემპერატურაზე.

მრუდების ყველაზე დიდი გადახრები შესაძლებელია ლითონების ხსნარებად გარდაქმნისა და მათი კონცენტრაციების შემცირების შემთხვევაში, რაც იწვევს ჟანგეულების წარმოქმნის იზობარული პოტენციალების გადახრას სტანდარტულიდან უფრო დადებითი მნიშვნელობებისაკენ. ამ შემთხვევაში სისტემა ისწრაფვის ჟანგბადის პოტენციალების გათანაბრებისაკენ, რომელიც მიიღწევა რეაქციის წონასწორობის შემთხვევაში ლითონური და ჟანგეულების ფაზებში ნივთიერებათა საბოლოო კონცენტრაციებით

$$\Pi_{a(Me'O)} = \Pi_{a(Me''O)}.$$

(V.18) განტოლების თანახმად, თუ მივიღებთ ავრეთვე, რომ $a \approx N$, გვექნება

$$\Delta Z^0_{Me'O} - RT \ln \frac{N^3_{Me'}}{N^2_{Me'O}} = \Delta Z^0_{Me''O} - RT \ln \frac{N^2_{Me''}}{N^2_{Me''O}}. \qquad (V.28)$$

$\Delta Z^0$ სტანდარტულ სიდიდეში შეტანილია $\sum \Delta Z$ შესწორებები ფაზურ გარდაქმნებზე

$$\frac{\Delta Z^0_{Me'O} - \Delta Z^0_{Me''O}}{RT} = \ln \frac{\dfrac{N^3_{Me'}}{N^2_{Me'O}}}{\dfrac{N^3_{Me''}}{N^2_{Me''O}}}. \qquad (V.29)$$

კონცენტრაციების შეფარდება $\frac{N_{Me}}{N_{MeO}}$ წარმოადგენს მოცემული ლითონის ჟანგეულში გარდაქმნის სისრულის რაოდენობრივ გამოსახულებას.

ამგვარად, გრაფიკზე მრუდების განლაგებისა და $\Delta Z^0$ სტანდარტული სიდიდეების მიხედვით შესაძლებელია ვიეპარაუდოთ ხსნარების მონაწილეობით ნივთიერებათა რეაგირების შედეგი. რამდენადაც დაცილებულია ერთმანეთისაგან მრუ-

დები და რამდენადაც მეტია სხვაობა ($\Delta Z^0_{Me'O} - \Delta Z^0_{Me''O}$), იმდენად სრულია ნაწილობრივ მტკიცე ჟანგეულის Me'O-ს გადასვლა შედარებით მაღალი სიმტკიცის ჟანგეულში Me''O-ში. ამასთან, იზრდება უტოლობა

$$\frac{N^2_{Me'}}{N^2_{Me'O}} > \frac{N^2_{Me''}}{N^2_{Me''O}}. \qquad (V.30)$$

## § V.4. რკინის ჟანგეულების გარდაქმნები და რკინა-ჟანგბადის სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

როგორც ცნობილია, რკინა წარმოქმნის სამ ჟანგეულს, რომლებიც მდგრადებია მაღალი ტემპერატურის პირობებში. მათი შედგენილობა ნაჩვენებია ქვემოთ მოყვანილ ცხრილში (V. 4).

ცხრილი V.4

**რკინის ჟანგეულები და მათი შედგენილობა**

| რკინის ჟანგეულები | ჟანგეულის შედგენილობა | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ატომური, % | | წონითი, % | |
| | Fe | O | Fe | O |
| ქვეჟანგი, FeO | 50,0 | 50,0 | 77,72 | 22,28 |
| ჟანგი—ქვეჟანგი, $Fe_3O_4$ (მაგნიტური ჟანგი) | 42,8 | 57,2 | 72,36 | 27,64 |
| ჟანგი, $Fe_2O_3$ | 40,0 | 60,0 | 69,94 | 30,06 |

თუ ორი რომელიმე ნივთიერება წარმოქმნის რამდენიმე ნაერთს (ანუ ჟანგეულს), მაშინ შესაძლო რეაქციის შესარჩევად აუცილებელია ვიხელმძღვანელოთ თანამიმდევრული გარდაქმნის პრინციპით, რომელიც შემდეგნაირად ჩამოაყალიბა ა. ა. ბაიკოვმა: „ქიმიური გარდაქმნები მიმდინარეობენ თანმიმდევრულად, ნახტომებით და გავლიან ყველა იმ ქიმიურ ნაერთს, რომლებიც შესაძლოა არსებობდეს მოცემულ სისტემაში". რკინის ჟანგეულებისათვის გამოვლინებულია გარდაქმნის ორი შესაძლო სქემა. ერთი მათგანი ითვალისწინებს თანამიმდევრულ დისოციაციას მაღალი ჟანგეულიდან დაბლისაკენ, ჟანგბადის მოცილებით

$$Fe_2O_3 \xrightarrow{1} Fe_3O_4 \xrightarrow{2} FeO \xrightarrow{3} Fe. \qquad (V.31)$$

დისოციაციის ამ სქემას შეეთანადება შედარებით მაღალი ტემპერატურა.

მეორე სქემის მიხედვით დაბალი ჟანგეულიდან მაღლისაკენ გარდაქმნები ხორციელდება რკინის მოცილებით:

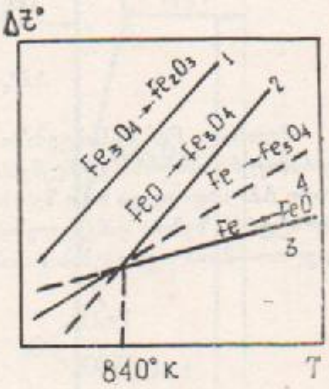
$$FeO \xrightarrow{1} Fe_3O_4 \xrightarrow{2} Fe_2O_3 \xrightarrow{3} O_2. \qquad (V.32)$$

დისოციაციის ამ სქემას შეეთანადება დაბალი ტემპერატურა.

პირველი სქემის მიხედვით, მაღალი ტემპერატურის პირობებში ჟანგბადის მოცილებით რკინის ჟანგეულების გარდაქმნები შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი რეაქციებით:

1) $6Fe_2O_3 \rightleftarrows 4Fe_3O_4 + O_2 + \Delta H_1$; (V. 33)
2) $2Fe_3O_4 \rightleftarrows 6FeO + O_2 + \Delta H_2$; (V. 34)
3) $2FeO \rightleftarrows 2Fe + O_2 + \Delta H_3$. (V. 35)

რეაქციის ალბათობა და ჟანგეულების სიმტკიცე შეფასდება წარმოქმნის რეაქციის $\Delta Z^0$-ის სიდიდით. მათი ტემპერატურული ფუნქციები გამოისახება სწორი მონაკვეთებით, რომლებიც ტემპერატურის ღერძთან ქმნიან სხვადასხვა სიდიდის კუთხეს (ნახ. V.4). ეს მონაკვეთები ღერძს გადაკვეთენ 570°C ტემპერატურის აღმნიშვნელი წერტილის ზემოთ ან ქვემოთ. $Fe_3O_4$-დან $Fe_2O_3$-ის წარმოქმნის მრუდი მოთავსებულია 570°C-ის ზევით, ე. ი. დიაგრამის ზემო ნაწილში. ეს ფაქტი მოწმობს $Fe_2O_3$-ის წარმოქმნისას იზობარული პოტენციალის მცირე კლებას, ამ ჟანგეულის შედარებით მაღალ ჟანგბადურ პოტენციალს, დაბალ სიმტკიცესა და მის შედარებით იოლ დისოციაციას.



ნახ. V.4. რკინის ჟანგეულების წარმოქმნის $\Delta Z^0$-ის ტემპერატურული დამოკიდებულება.

აღნიშნული მრუდის ქვემოთ მოთავსებულია მონაკვეთი, რომელიც გამოსახავს FeO-დან $Fe_3O_4$-ის წარმოქმნას. ეს პროცესი ხასიათდება $\Delta Z^0$-ის კლებადობითა და ჟანგეულის სიმტკიცის ზრდით.

ამ რეაქციას შესაძლოა კონკურენციას უწევდეს სხვა რეაქციები. მაგალითად, $Fe_3O_4$-ის წარმოქმნა Fe და $O_2$-დან. ეს უკანასკნელი რეაქცია ხასიათდება $\Delta Z^0$-ის შესამჩნევი კლებით შედარებით წინა რეაქციასთან

$$4)\ \frac{1}{2}Fe_3O_4 \rightleftarrows \frac{3}{2}Fe + O_2 + \Delta H_4. \qquad (V.36)$$

რომ შევაფასოთ ასეთი გარდაქმნის რეაქციის მიმდინარეობის ალბათობა, საჭიროა მე-3 რეაქციას შევადაროთ მე-4 რეაქცია, რომელშიაც აგრეთვე მონაწილეობენ Fe და $O_2$, მხოლოდ FeO-ს წარმოქმნით. ამ შედარების შედეგად ვრწმუნდებით, რომ Fe რეაგირება ჟანგბადთან მთლიანად მთავრდება FeO-ს წარმოქმნით, რომელიც შედარებით მდგრადია, ვიდრე $Fe_3O_4$. ეს გამორიცხავს მე-4 რეაქციით გარდაქმნის პროცესის სტადიას. მხოლოდ მაღალი ტემპერატურის პირობებში შესაძლებელია $Fe_3O_4$ დისოციაციით FeO ნივთიერებად გარდაქმნა. 570°C ტემპერატურის ქვემოთ, ე. ი. დიაგრამის ქვემო ნაწილში, რჩება $Fe_2O_3$-ის წარმოქმნის მონაკვეთი, რომელიც ეთანადება პირველ რეაქციას. მის ქვემოთ კი მოთავსებულია $\Delta Z^0$ მონაკვეთი, რომელიც გამოსახავს Fe და $O_2$-დან FeO-ს წარმოქმნას.

გარდა ამისა, დიაგრამის უკიდურეს ქვედა ნაწილში მოცემულია მე-4 რეაქციის მონაკვეთი, რომელზედაც ნაჩვენებია აგრეთვე Fe და $O_2$ ურთიერთრეაგირება, ოღონდ $Fe_3O_4$-ის წარმოქმნით. $Fe_3O_4$-ის წამოქმნისას $\Delta Z^0$-ის შესამჩნევი კლება და აღნიშნული ნაერთის მაღალი სიმდგრადე, შედარებით FeO-ს სიმდგრადესთან, გამორიცხავს FeO-ს წარმოქმნისა და მისი მონაწილეობით რეაქციის მიმდინარეობის შესაძლებლობას. ამავე მიზეზით წარმოუდგენელია მე-2 რეაქციით FeO-დან $Fe_3O_4$-ის წარმოქმნა. ამგვარად, დაბალი ტემპერატურის პირობებში რკინის ზეჟანგი (FeO) თერმოდინამიკურად არამდგრადია და გარდაიქმნება $Fe_3O_4$-ად

$$4FeO \rightleftarrows Fe_3O_4 + Fe.$$

ეს რეაქცია გამოსახავს დაბალი ჟანგეულის დისოციაციას რკინის მოცილებით. 570°C ტემპერატურის მახლობლად მრუდების გადაკვეთის წერტილში მიიღწევა რკინის ორჟანგეულში—$Fe_3O_4$ და FeO-ს რკინასა და ჟანგბადთან ერთდროული

წონასწორობა. ამ შემთხვევაში გვაქვს ოთხი ფაზა და ორი კომპონენტი, რის გამოც სისტემა ნონვარიანტულია

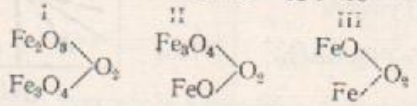
$$F = k - y + 2 = 2 - 4 + 2 = 0.$$

დაბალი ტემპერატურის პირობებში სითბოს დაკარგვა იწვევს FeO-ს მთლიანად გარდაქმნას. ამ ნაერთის არამდგრადობის გამო, უშუალოდ Fe-სა და $O_2$ მონაწილეობით, შესაძლებელი ხდება $Fe_3O_4$-ის წარმოქმნა (V.36) რეაქციით. ამ რეაქციისათვის თერმოდინამიკურ მონაცემებს წარმოადგენენ მე-2 და მე-3 რეაქციების საშუალო სიდიდეები:

$$\Delta H_4 = \frac{1}{4}(\Delta H_2 + 3\Delta H_3),$$

$$\Delta Z^0_4 = \frac{1}{4}(\Delta Z^0_2 + 3\Delta Z^0_3).$$

ამგვარად, Fe—O სისტემაში მიმდინარე შესაძლებელი რეაქციების თერმოდინამიკური ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ყოველ ქანგეულს აქვს წარმოქმნის საკუთარი $\Delta Z^0$ სიდიდე და მისი შესაბამისი სიმდგრადის მახასიათებლები. 570°C ტემპერატურის ზემოთ ქანგეულების გარდაქმნა ხდება ყველა შესაძლო საფეხურის გავლით—მათი თვისებების თანამიმდევრული ცვლილებით:




$$\Delta Z^0_{Fe_2O_3} > \Delta Z^0_{Fe_3O_4} > \Delta Z^0_{FeO};$$

$$p_{O_2(Fe_2O_3)} > p_{O_2(Fe_3O_4)} > p_{O_2(FeO)}.$$

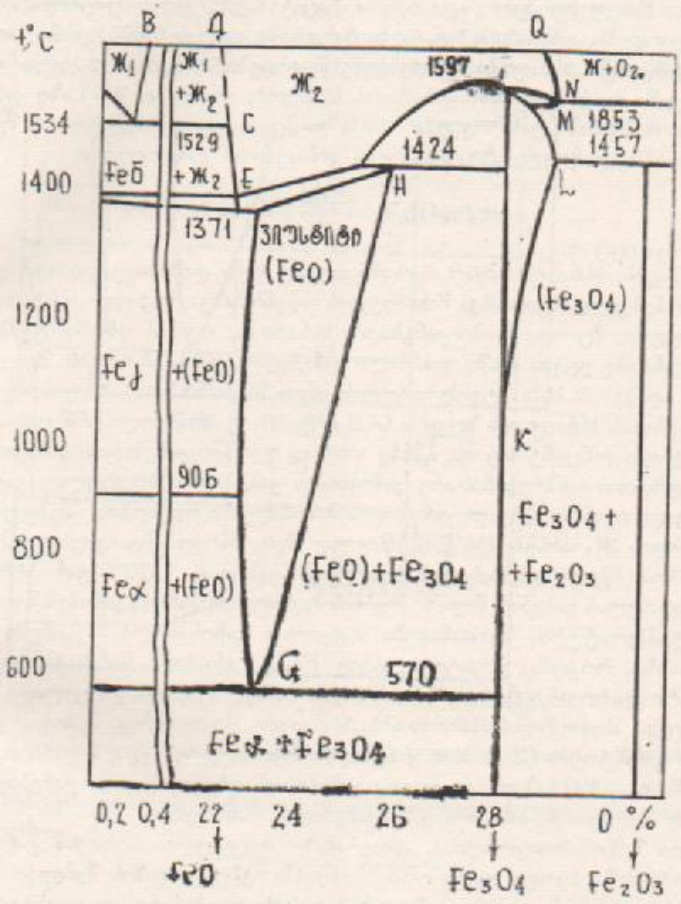
570°C ტემპერატურის ქვემოთ წარმოიქმნება ქანგეულების მდგრადობის სხვა მიმდევრობა და გარდაქმნის ახალი—IV საფეხური, რომელიც გამორიცხავს FeO-ს რეაგირებას. რკინის ქანგის დაშლისთანავე დისოციაციას განიცდის რკინის მაგნიტური ქანგი, გამოიყოფა რკინა, რკინის ქვექანგის წარმოუქმნელად (I და IV რეაქციები). მოყვანილი დისოციაციის ყველა რეაქცია, რომელსაც ახასიათებს ქანგბადის გამოყოფა, მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმითა და სისტემის $\Delta H^0_{298}$ ზრდით.

ზემოაღნიშნულის შედეგად, ა. ბაიკოვი მიუთითებს, რომ ერთნაირ პირობებში ქანგეულის დისოციაცია, რომელსაც თან ახლავს რკინის მოცილება, შესაძლოა მისი ვალენტობის გაზრდით. გარდა ამისა, ტემპერატურის ზრდის შესაბამისად იმატებს იმ ნაერთის მდგრადობა, რომელსაც გააჩნია შედარებით მარტივი სტრუქტურა, ხოლო ტემპერატურის შემცირება იწვევს ნაერთის ვალენტობის გადიდებასა და ნაერთის გართულებას.

მსგავსი ფაქტების განზოგადების შედეგად ა. ბაიკოვმა ჩამოაყალიბა შემდეგი წესი: „ჩვეულებრივად, ნაერთის დისოციაცია მიმდინარეობს იმ ელემენტის გამოყოფით, რომლითაც ეს შენაერთი უფრო მდიდარია".

განვიხილოთ რკინა—ქანგბადის (Fe—O) სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა, რომლის საშუალებით შესაძლოა გავესაზღვროთ წონასწორული სისტემების ფაზური შედგენილობა კომპონენტების რაოდენობრივი შეფარდებისა (მოცემულ შემთხვევაში რკინისა და ქანგბადის) და ტემპერატურის სხვადასხვაობის დროს. ამ შემთხვევაში იცვლება ქანგეულების ფაზათა თვისებები და მათი არსებობის ზღვრები (ნახ. V.5).

ვერტიკალური ხაზები თითქმის უახლოვდება მაგნეტიტის ($Fe_3O_4$) და ჰემატიტის ($Fe_2O_3$) შედგენილობებს. ტემპერატურის ამწევით $Fe_3O_4$-ში დამატებით ატომების ჩანგმული გარკვეულ ზღვრამდე, რომელიც დიაგრამაზე გამოისახება ხაზებით $KL$ და $LM$. დიაგრამაზე არ არის FeO-ს შემადგენლობის შესაბამისი ვერტიკალური ხაზები, სამაგიეროდ აქ მოცემულია ვიუსტიტის მთელი არე—ჟანგბადის მყარი ხსნარი რკინის ქვეანგში (FeO).




ნახ. V.5. Fe—O სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა.

დამატებითი დაჟანგვის შედეგად ვიუსტიტის გისოსში ვაკანტური ადგილები შესაძლოა შეავსონ ჟანგბადისა და სამვალენტიანი რკინის იონებმა. ვიუსტიტი ცვლადი კონცენტრაციის ხსნარია. მისი ფორმულა ზოგადად გამოისახება $Fe_xO$, სადაც $x<1$ და მის ზღვრულ შედგენილობას და მნიშვნელობას შეესაბამება მოსაზღვრე მრუდები. ერთი მათგანი $GH$ გამოსახავს ვიუსტიტში ჟანგბადის ზღვრულ შემცველობას, რომელიც ტემპერატურის ზრდით მკვეთრად იზრდება. $FG$ ხაზი გამოსახავს ჟანგბადის მინიმალურ ან რკინის მაქსიმალურ შემცველობას. შემცველობის ზღვარი არ იცვლება ტემპერატურის ცვლილებით. ვიუსტიტის არსებობის

ქვემო ზღვარს წარმოადგენს 560 ÷ 570°C ტემპერატურა, რომლის ქვევითაც რკინის ქვეჯანგს არ შეუძლია არსებობა.

დიაგრამაზე შეინიშნება ავრეთვე რკინაში ჟანგბადის მყარი ხსნარის მცირე უბანი, რომელიც შემოფარგლულია პუნქტირით კოორდინატის დასაწყისის მახლობლად.

რკინის ერთი მოდიფიკაციიდან მეორეში გადასვლის შემთხვევაში შეიმჩნევა ჟანგბადის ხსნადობის მკვეთრი ცვლილება, რაც ტემპერატურის შემცირებით რამდენადმე მცირდება. ჟანგბადის ხსნადობა δ-რკინაში აღწევს 0,005% (მასა) სიდიდეს, ხოლო γ-რკინაში ხსნადობა რამდენადმე მცირდება. γ-რკინის α-ად გარდაქმნის შემთხვევაში მყარ ლითონში ჟანგბადის ხსნადობა იზრდება. 900°C-ზე ჟანგბადის ხსნადობა α-რკინაში უახლოვდება 0,03% და მცირდება ტემპერატურის შემცირებით. აღნიშნულ მოვლენაზე შეიძლება ვიმსჯელოთ განტოლებით

$$\lg [\%O]_{\alpha} = -\frac{3500}{T} + 1{,}46. \qquad (V.37)$$

ჟანგბადის ხსნადობა მყარ რკინაში დიდად არის დამოკიდებული ამ უკანასკნელში არსებული სხვადასხვა მინარევების ოდენობაზე. რაც უფრო სუფთაა რკინა, მით უფრო მცირეა მასში ჟანგბადის ხსნადობა. რკინის დნობის ტემპერატურა რამდენადმე ეცემა მასში გახსნილი ჟანგბადის გამო, რომლის შემცველობა რკინაში აღწევს 0,16%. ტემპერატურის აწევა საგრძნობლად ზრდის მყარ რკინაში ჟანგბადის ხსნადობის ზღვარს (*AB* მრუდი). უკანასკნელი ერთგვარად ზღუდავს ცვლადი კონცენტრაციის მქონე თხევად რკინაში ჟანგბადის ხსნადობის $Ж_1$ არეს. გვერდითი განშრევების არე გამოსახავს ჟანგბადით ზღვრულად გაჯერებული თხევადი რკინისა $Ж_1$ და ჟანგბადის მინიმალური ოდენობის შემცველი გამდნარი წიდის $Ж_2$ არსებობას წონასწორულ მდგომარეობაში. ვიუსტიტში ჟანგბადის ზრდა იწვევს დნობის ტემპერატურის გაზრდას 1370°C-დან 1420°C-მდე და მის გადასვლას გამდნარ წიდაში. რკინის მაგნიტური ჟანგის დნობის შედარებით მაღალ ტემპერატურას შეეთანადება მკვეთრად გამოსახული მაქსიმუმი ლიკვიდუსის ხაზზე. როგორც ვიუსტიტი, ასევე $Fe_3O_4$ დნობისას წარმოქმნის ჟანგეულების ერთგვაროვან გამდნარ ხსნარს ($Ж_2$), რომელიც ჟანგბადს ცვლადი ოდენობით შეიცავს. ასეთი წიდის ხსნარის არსებობის არე, ერთი მხრივ, შემოფარგლულია თხევადი ვიუსტიტის *CD* ხაზით ჟანგბადის მინიმალური შედგენილობით, ხოლო მეორე მხრივ — *NQ* ხაზით, რომელიც გამოსახავს თხევად წიდაში ჟანგბადის მაქსიმალურ შედგენილობას აიროვანი ჟანგბადის თანხლებით.

გარდა ზემოჩამოთვლილისა, დიაგრამაზე მოცემულია აიროვან ჟანგბადთან წონასწორობაში მყოფი კიდევ ორი კონდენსირებული ფაზის შემდეგი არეები: რკინის სხვადასხვა მოდიფიკაციაში ჟანგბადის მყარი ხსნარი და ვიუსტიტი, რომელიც შეიცავს ზღვრულ მცირე ჟანგბადს ან მაქსიმალური ოდენობით რკინას

$$Fe_{\gamma}—(FeO)_{Fe}; \qquad Fe_{\alpha}—(FeO)_{Fe}.$$

—α-რკინაში ჟანგბადის მყარი ხსნარი და მაგნეტიტი (560—570°C)

$$Fe_{\alpha}—Fe_3O_4.$$

—ვიუსტიტი და მაგნეტიტი ჟანგბადის ზღვრულად მაღალი ოდენობით

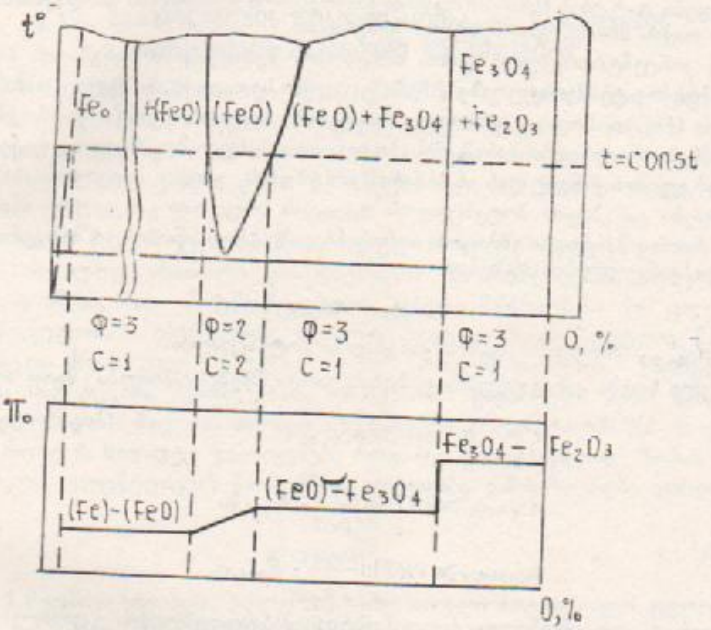
$$(FeO)_{0}—Fe_3O_4.$$

—მაგნეტიტი და ჰემატიტი

$$Fe_3O_4—Fe_2O_3.$$

მაღალი ტემპერატურის პირობებში გამოიყოფა, აგრეთვე, მყარი და თხევადი ფაზების წონასწორობის არეები.

ამგვარად, Fe—O მდგომარეობის დიაგრამიდან შესაძლებელია რკინის ჟანგეულების ფაზებისა და მათი არსებობის ფორმების განსაზღვრა გარკვეულ პირობებში. რომ თავიდანვე ვიქონიოთ წარმოდგენა რკინის ჟანგეულების თანამიმდევრულ გარდაქმნებსა და დისოციაცია-წარმოქმნის რეაქციებზე, საჭიროა დავადგინოთ მდგომარეობის დიაგრამის ყოველი არისათვის თავისუფლების ხარისხის რიცხვი და გამოვავლინოთ ფაქტორები, რომლებიც განსაზღვრავენ ჟანგეულების გარკვეული ფაზების არსებობას და ჟანგბადის პოტენციალის დონეს (ნახ. V.6).




ნახ. V.6. ჟანგბადის პოტენციალის დონე რკინის ჟანგეულების სხვადასხვა ფაზისათის.

ორი კონდენსირებული ფაზის არის არსებობისათვის აიროვანი ჟანგბადის მონაწილეობით

$$F = k - y + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

და

$$p_{O_2} = f(T).$$

მოცემული ტემპერატურისათვის ჟანგბადის წონასწორული წნევა და მისი პოტენციალი $\pi_0$ რჩება ერთ დონეზე, რომელიც განისაზღვრება მოცემულ არეში არსებული ჟანგეულის ბუნებით. ცვლადი შედგენილობის ხსნარის არისათვის

$$F = k - y + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

და

$$p_{O_2} = f(T, N).$$

მოცემულ ტემერატურაზე ჟანგბადის წონასწორული წნევა და ჟანგბადის პოტენციალი დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე

$$p_{O_2} = f(N)$$

და განუწყვეტლივ იცვლება ხსნარში ჟანგბადის საერთო შემცველობის ცვლასთან ერთად.

$Fe_2O_3$-ის მთლიანი გაჭრობა იწვევს გარდაქმნის მეორე საფეხურზე ნახტომისებურ გადასვლას—რკინის მაგნიტური ჟანგის ვიუსტიტად გარდაქმნას, რომელიც ზღვრულად არის გაჯერებული ჟანგბადით. მას შეეფარდება ჟანგბადის პოტენციალის შედარებით დაბალი დონე, როგორითაც საერთოდ ხასიათდება $Fe_3O_4$.

დიაგრამაზე შემდგომ მოდის ვიუსტიტის ერთგვაროვანი ხსნარის არე, რომელსაც ახასიათებს საერთო ჟანგბადის კონცენტრაციის შემცირებასთან ერთად ჟანგბადის პოტენციალის შედარებით დაბალ საფეხურამდე მდორე დაქვეითება. იგი შეეფარდება $\alpha$-რკინის ხსნარში რკინით გაჯერებული ვიუსტიტის გარდაქმნას, რომელიც, თავის მხრივ, გაჯერებულია ჟანგბადით.

ორი კონცენტრირებული ფაზის არსებობის შემთხვევაში ჟანგბადის პოტენციალი მუდმივ ტემპერატურაზე რჩება უცვლელ სიდიდედ, რომელიც დამახასიათებელია $(FeO)_{Fe}$-სთვის. განხილულ სისტემაში სუფთა რკინის წარმოქმნისას გარდაქმნები მთავრდება ჟანგბადის პოტენციალის ნულამდე მდორე დაქვეითებით. გარკვეული ჟანგეულის ან ხსნარის არსებობის ყოველ საფეხურს ან არეს შეეფარდება ჟანგბადის პოტენციალის $\pi_{O(MeO)}$-ს სრულიად გარკვეული მნიშვნელობა, რითაც შეიძლება ვიპოვოთ აიროვანი ფაზის წონასწორული შედგენილობა მდგრადი ჟანგეულების ფაზებით

$$\pi_{O(MeO)} = \pi_{O(\text{აირ. ფ.})},$$

სადაც $\pi_{O(\text{აირ. ფ.})}$ აიროვანი ფაზის ჟანგბადის პოტენციალია.

ნათელი ხდება ჟანგეულების ფაზების გარდაქმნების პირობა მათი აღდგენისას

$$\pi_{O(MeO)} > \pi_{O(\text{აირ. ფ})},$$

ან

$$\pi_{O(MeO)} > 2RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \cdot K_{p(1,2)};$$

$$\pi_{O(MeO)} > 2RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot K_{p(1,1)}.$$

ამგვარად, თუ ცნობილია რაოდენობრივი მახასიათებლების ეკვივალენტობა, შესაძლებელია ადვილად გადავიდეთ საფეხურებრივი მიმდევრობითი გარდაქმნებიდან აიროვან ფაზაში ჟანგეულების აღდგენის კონკრეტულ იზოთერმაზე. დიდ პრაქტიკულ ინტერესს იწვევს პირობები, რომლებიც უზრუნველყოფენ რკინის მხოლოდ ერთი ჟანგეულის წარმოქმნასა და მის მდგრად არსებობას. მაგალითად, Fe-დან უშუალოდ $Fe_3O_4$-ის წარმოქმნა შესაძლებელია მხოლოდ 570°C ქვემოთ და ჟანგბადის პოტენციალის გარკვეული მნიშვნელობის პირობებში, რომელიც შეესაბამება $Fe_3O_4$-ის წარმოქმნა-დისოციაციის IV რეაქციას. რკინის ერთი მაგნიტური ჟანგეულის არსებობა შესაძლებელია რკინის ჟანგეულების გარდაქმნის პირველ და მეორე საფეხურებს შორის $\pi_{O(MeO)}$-ს მნიშვნელობათა ინტერვალში (ნახ. V.6);

$$\pi_{O(Fe_3O_4)} > \pi_{O(MeO)} > \pi_{O(Fe_2O_3)}.$$

ჟანგბადის გარკვეულ ზღვრებში ხსნადობით იცვლება ვიუსტიტის შედგენილობა და თვისება. ამ ზღვრებს შეეფარდება რკინის მაგნიტური ჟანგისა და რკინით გაჯერებული ვიუსტიტის შემადგენელი ჟანგბადის პოტენციალები ($\pi_{O(Fe_3O_4)}$ და $\pi_{O(FeO)}$), რომელსაც ჩვეულებრივად ხშირად მიაწერენ რკინის ქვეჟანგს

$$\pi_{O(FeO)} > \pi_{O\ (\text{ვიუსტიტი})} < \pi_{O(Fe_3O_4)}.$$

ვიუსტიტისათვის, როგორც ცვლადი კონცენტრაციის ხსნარისათვის, დისოციაციის დრეკადობა და ჟანგბადის პოტენციალი წარმოადგენს ტემპერატურისა და შედგენილობის ფუნქციებს:

$$\pi_{O_2(\text{ვიუსტიტი})} = f(T, N).$$

ვიუსტიტის ყოველ მოცემულ შედგენილობას ($N = \text{const}$) ეთანადება მისი თვისებების ($p_{O_2}$ და $\pi_0$) ტემპერატურული დამოკიდებულება. ანალოგიურად შეიძლება გავაანალიზოთ სხვა Me—O სისტემებიც და დავადგინოთ მათი ჟანგეულების ბუნება ან გარდაქმნის მიმდინარეობა.

## § V.5. კარბონატების დისოციაციისა და წარმოქმნის პროცესების მექანიზმი და კინეტიკა

კარბონატების დაშლასა და წარმოქმნას ახლავს ერთი მყარი სხეულის გაქრობა და მეორის წარმოქმნა. მრავალი ჰეტეროგენული პროცესი (პოლიმორფული გარდაქმნები, სითხიდან აირის ბუშტულების გამოყოფა, კრისტალურ-ქიმიური გარდაქმნები და ა. შ.) იწყება ძველის წიაღში ახალი ფაზის ჩასახვით.

ნებისმიერ მაკრომოცულობაში არსებული სისტემებისათვის დამახასიათებელია საშუალოდ ერთნაირი კონცენტრაცია და ნაწილაკების ენერგია. მიუხედავად ამისა, მათი მოუწესრიგებელი თბური მოძრაობისა და ცალკეულ მიკრომოცულობაში ენერგიების გაცვლის შედეგად განუწყვეტლივ წარმოიქმნება და ქრება ფლუქტუაციები (კონცენტრაციების, ენერგიებისა და სხვა სიდიდეების შემთხვევითი, დროებითი გადახრები მათი საშუალო მნიშვნელობიდან). მათ თან ახლავთ იზობარული პოტენციალის $\Delta Z$-ის ცვლილება, რომლის სიდიდეც გამოიყენება როგორც ფლუქტუაციის ზომის მახასიათებელი. ფლუქტუაციის წარმოქმნის ალბათობა განისაზღვრება ფარდობით

$$W = Ae^{-\frac{\Delta Z}{RT}}, \qquad (V.38)$$

სადაც $A$ მუდმივი სიდიდეა, ხოლო $\Delta Z$—იზობარული პოტენციალის ცვლილება. რამდენადაც მეტია $\Delta Z$, იმდენად ნაკლებია ფლუქტუაციის ალბათობა. განასხვავებენ *ჰომოფაზურ* და *ჰეტეროფაზურ* ფლუქტუაციებს. პირველი არ იწვევს ახალი ფაზის წარმოქმნას; მეორე წარმოქმნის ახალი ფაზის ჩანასახებს, რომლებიც გარკვეულ პირობებში მდგრადი ხდებიან და შეუძლიათ შემდგომი ზრდა.

ცნობილია, რომ ყველა კარბონატსა და ჟანგეულს გააჩნია იონური კრისტალური გისოსი, რომელთა კვანძებშიც, მაგალითად, $CaCO_3$, მოთავსებულია $Ca^{2+}$ კათიონები და $CO_3^{2-}$ ანიონები, მხოლოდ CaO-ს $Ca^{2+}$ და $O^{2-}$.დისოციაცია იწყება $CO_3^{2-}$-ანიონის დაშლით $CO_3^{2-} = CO_2 + O^{2-}$. კალციუმის კარბონატიდან $CO_2$-ს მოცილების შედეგად $CaCO_3$-ის გისოსში რჩება წყვილი იონი $Ca^{2+}$ და $O^{2-}$, რომლებიც დასაწყისში გახსნილია კარბონატში. ხსნარის გადაჯერების შემთხვევაში ჰეტეროფაზური ფლუქტუაციების შედეგად ცალკეულ მოკრომოცულობებში წარმოიქმნება CaO-ს კრისტალური გისოსის მცირე უბნები. მათთვის $\Delta Z$-ის ცვლილება შეიძლება მოვნახოთ შემდეგნაირად: დაეუშვათ, რომ ახალი ფაზის ჩანასახს (CaO) გააჩნია კუბის ფორმა, რომლის წიბოს სიგრძე არის $l$ და წყვილი იონი $m = nl^3$, სადაც $n$ მოცულობის გარკვეულ ერთეულში ნაწილაკების რიცხვია. აღვნიშნოთ $\mu$-ით CaO-ს ქიმიური პოტენციალის საშუალო სიდიდე (გადაანგარი-

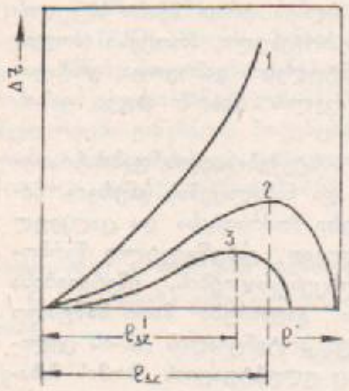
შებული ხსნარში ერთ წყვილ იონზე), ხოლო ახალი ფაზისა (CaO-სი) — $\mu_0$-თი.ხსნარიდან გამოიყოფა $m$ წყვილი იონი, რის შედეგადაც სისტემის იზობარული პოტენციალების ($Z$) მნიშვნელობა მცირდება $m\mu$-თი. იგივე ნაწილაკებით ახალი ფაზის წარმოქმნის შედეგად $Z$ იზრდება $m\mu^0$ სიდიდით. მაშინ

$$\Delta Z^1 = m(\mu^0 - \mu).$$

ჩანასახის წარმოშობა დაკავშირებულია ახალი ზედაპირის გაჩენასა ($F = 6l^2$) და პოტენციალის სათანადო ზრდასთან $F\sigma$ სიდიდით. იზობარული პოტენციალის საერთო ცვლილება იქნება

$$\Delta Z = nl^3(\mu^0 - \mu) + 6l^2\sigma, \qquad (V.39)$$

სადაც $\sigma$ ფაზათაშორის დაჭიმულობაა.




ნახ. V.7. სისტემის იზობარული პოტენციალის ცვლილება სხვადასხვა ზომის ახალი ფაზის ჩანასახისა და წარმოქმნისას:
1 — გაუჯერებელ ხსნარში ($\mu_1 < \mu^0$);
2 — გადაჯერებულ ხსნარში ($\mu_2 < \mu^0$);
3 — იგივე, ხსნარის დიდი კონცენტრაციის შემთხვევაში ($\mu_3 > \mu_2$).

$(\mu^0 - \mu)$ სიდიდე და ნიშანი მოცემული ტემპერატურის პირობებში დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე. თუ ეს უკანასკნელი გაჯერებულია, მაშინ $\mu < \mu^0$, $\mu^0 - \mu > 0$ და განტოლების პირველი წევრი დადებითია. ამ დროს ჩანასახის ზომების ზრდა მიმდინარეობს $\Delta Z$-ის უწყვეტი ზრდის (ნახ. V. 7) პარალელურად. იზოთერმული პროცესის თეთინებური მიმდინარეობა შესაძლებელია მხოლოდ სისტემის იზობარული პოტენციალის შემცირებით. ამიტომ გაუჯერებულ ხსნარებში ახალი ფაზის ზრდა არ მიმდინარეობს. წარმოქმნილი ჩანასახები მაშინვე იხსნება, რადგანაც მხოლოდ ამ შემთხვევაში მცირდება პოტენციალის სიდიდე. კარბონატის დაშლასთან ერთად CaO-ს კონცენტრაცია იზრდება და მისი ქიმიური პოტენციალი ხსნარში ($\mu$) იზრდება. ამგვარად, სხვაობა ($\mu^0 - \mu$) და $\Delta Z$ სიდიდე ერთნაირი ზომის ჩანასახებისათვის მცირდება, ხოლო ფლუქტუაციის ალბათობა იზრდება, ე. ი. კონცენტრაციის ზრდით ხშირად წარმოიქმნება ახალი ფაზის ნაწილაკები, რომლებიც სანამ სისტემა გაჯერებული არაა, არამდგრადები არიან და ხსნარებში მაშინვე იხსნებიან. გაჯერებისას სუფთა ფაზა ხსნართან ქმნის წონასწორობას და $\mu^0 = \mu$. ამ შემთხვევაშიც შეუძლებელია ახალი ფაზის წარმოქმნა, რადგანაც აქაც ჩანასახის ზრდას თან სდევს $\Delta Z$-ის ზრდა.

გადაჯერებულ ხსნარებში $\mu > \mu^0$, $\mu^0 - \mu < 0$ და (V. 39) განტოლების პირველი წევრი ხდება უარყოფითი, ე. ი. ამგვარი ხსნარიდან ნივთიერების გამოყოფას თან სდევს $\Delta Z$-ის შემცირება და ახალად შექმნილი გამყოფი ზედაპირის ზრდა. ამ ორი, ერთმანეთის საწინააღმდეგო, ფაქტორის გაელენა ჩანასახის კრიტიკული ზომის დროს ($l_{kr}$) იწვევს მრუდზე მაქსიმუმის წარმოქმნას. $l_{kr}$ ზომის ნაწილაკები იმყოფება არაწონასწორულ მდგომარეობაში; მათი ზრდისა და ხსნადობის ალბათობა ერთმანეთის ტოლია. თუ წარმოქმნილ ჩანასახებს გააჩნიათ ზომები $l > l_{kr}$, მაშინ მათი შემდგომი ზრდა დაკავშირებულია $\Delta Z$-ის ზრდასთან. ასეთი ნაწილაკების ზრდა შესაძლებელია თეთინებურად მიმდინარეობდეს.

ამგვარად, ახალი ფაზის წარმოქმნა შეიძლება მხოლოდ გადაჯერებული ხსნარიდან; ამასთან, წარმოქმნილ ჩანასახებს უნდა ჰქონდეთ კრიტიკულ ზომაზე არანაკლები სიდიდეები. $l_{კრ}$ მოსახახად, რომელიც ეთანადება ფუნქციის ($\Delta Z_{წ.ქმ}$) მაქსიმუმს, საჭიროა (V. 39) განტოლების დიფერენცირება და პირველი წარმოებულის ნულთან გატოლება

$$\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial e}\right)_{\mu} = 3nl^2(\mu_0 - \mu) + 12l\sigma = 0.$$

ამ განტოლების ამოხსნა $l$-ს მიმართ გვაძლევს

$$l_{კრ} = \frac{4\sigma}{n(\mu - \mu_0)}. \qquad (V.40)$$

მიღებული ტოლობის ჩასმა (V. 39) განტოლებაში გვაძლევს

$$\Delta Z_{წ.ქმ} = \frac{32\sigma^2}{n^2(\mu - \mu^0)^2}. \qquad (V.41)$$

ყველა ეს განტოლება მართებულია კუბური ფორმის კრისტალებისათვის. ნებისმიერი ფორმის კრისტალებისათვის კი, თუმცა ძალაში რჩება იგივე გამოსახულება, მაგრამ განსხვავებულია მათი რიცხობრივი კოეფიციენტები.

ზემოაღნიშნულიდან შესაძლებელია გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნები:

ა) ახალი ფაზა გამოიყოფა გადაჯერებულ სისტემებში იმ პირობით, რომ წარმოქმნილ **ჩანას**ახს უნდა ჰქონდეს კრიტიკულზე არანაკლები ზომები;

**ბ) რამდენადაც მცირეა ჩანასახის ზომები კრიტიკულთან შედარებით, იმდენად მეტია მისი წარმოქმნის ალბათობა და მეტია პროცესის სიჩქარეც.**

გ) ჩანასახის კრიტიკული ზომა მცირდება, ხოლო ახალი ფაზის წარმოშობის სიჩქარე იზრდება ფაზათაშორისი დაჭიმულობის შემცირებითა და გადაჯერების ხარისხის ზრდით;

დ) წარმოქმნილი ახალი ფაზის ცენტრების ზრდა მიმდინარეობს შედარებით ნელად, ვიდრე მათი ჩასახვა.

განვიხილოთ კალციუმის კარბონატის დაშლის რეაქცია. $CaCO_3$ დისოციაციას განიცდის შექცევადი რეაქციით

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 + \Delta H. \qquad (V.42)$$

რეაქცია მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმით, რომელიც ტოლია $\Delta H^0_{298} = 178020$ ჯოულის (42520 კალ). ამ რეაქციას აქვს შემდეგი სტადიები:

1. $CO_3^{2-}$ ანიონის დაშლა მყარ ზედაპირზე $CO_2$ ადსორბირებული მოლეკულების წარმოქმნით: $CO_3^{2-} \rightarrow O^{2-} \cdot CO_{2\,(ადს.)}$;

2. ამ მოლეკულების დესორბცია: $O^{2-} \cdot CO_{2\,(ადს.)} \rightarrow O^{2-} + CO_{2\,(გაზ)}$ ამ ორი სტადიის შედეგად კარბონატში რჩება წყვილი იონი $O^{2-}$ და $Ca^{2+}$, რომლებიც თავდაპირველად განლაგდებიან $CaCO_3$-ის კრისტალურ გისოსში, ხოლო შემდეგ კარბონატში წარმოქმნიან $CaO$-ს ხსნარს.

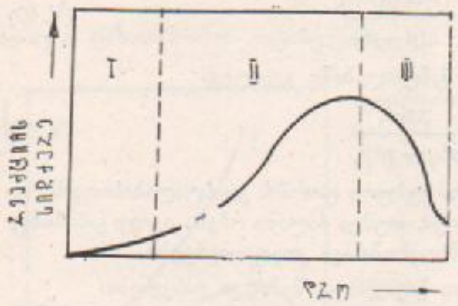
3. გაჯერებული ხსნარიდან ახალი ფაზის ($CaO$) კრისტალების წარმოქმნა და მათი ზრდა.

$CaO$ მცირედ იხსნება კარბონატში. რეაქციის თანდათანობით მიმდინარეობისა და აღნიშნული იონების დაგროვების შედეგად ხსნარი სწრაფად გაჯერდება, რასაც შემდეგ გადაჯერება მოჰყვება. $Ca^{2+}$ და $O^{2-}$ იონების ჯგუფებს უკვე აღარ შეუძლიათ თავიანთი ძველი პოზიციების დიდხანს შენარჩუნება, ცდილობენ განცალკევდნენ და შექმნან ენერგეტიკულად უფრო სელსაყრელი კონფიგურაცია,

მცირე იზობარული პოტენციალის მქონე CaO-ს კრისტალური გისოსის სახით. ამ დროს მიმდინარეობს გადაჯერებული ხსნარის დაშლა. ეს სამივე სტადია ერთად წარმოადგენს კრისტალურ-ქიმიურ გარდაქმნას, რომლის დროსაც რეაქცია მიმდინარეობს კრისტალური გისოსის გადაკეთებით.

4. ნახშირორჟანგის დიფუზია. პროცესის უწყვეტი მიმდინარეობისათვის საჭიროა დისოციაციის აიროვანი პროდუქტების თანდათანობითი მოცილება რეაქციის ზონიდან. წინააღმდეგ შემთხვევაში $CO_2$-ის დაგროვებით რეაქცია შეწყდება. განვიხილოთ კარბონატების დისოციაციის რეაქციის კინეტიკური მრუდი (ნახ. V. 8).

I პერიოდში, რომელსაც ეწოდება ინდუქციური ანინკუბაციური, გარდაქმნები არსებითად არ შეიმჩნევა.

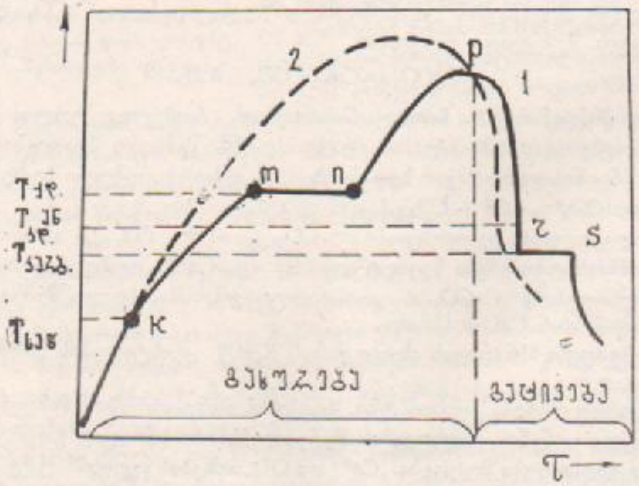



ნახ. V.8. კარბონატების დისოციაციის რეაქციის კინეტიკური დიაგრამა ($T$=const).

II პერიოდში შეიმჩნევა რეაქციის მიმდინარეობა მისი თანდათან აჩქარებით, რაც პერიოდის ბოლოს აღწევს ზრდის მაქსიმუმს. ამ პერიოდს ეწოდება ავტოკატალიზის ანუ თვითაჩქარების პერიოდი. როგორც კი მაქსიმუმს მიაღწევს, სიჩქარე ეცემა და რეაქცია გადადის გასაშუალებული ფრონტის პერიოდში (III პერიოდი).

განვიხილოთ $CaCO_3$-ის დისოციაციის პროცესის თერმოგრამა (ნახ. V. 9). კარბონატების დაშლის აუცილებელ პირობას წარმოადგენს $p_{CO_2(CaCO_3)} > p_{CO_2(g)}$, სადაც $p_{CO_2(CaCO_3)}$ დისოციაციის დრეკადობაა, $p_{CO_2(g)}$—$CO_2$ აიროვან ნაკადში პარციალური წნევა.

აიროვანი ფაზის მუდმივი შედგენილობის შემთხვევაში ეს უტოლობა სრულდება $T_{ა.ტ.}$ (არაწონასწორული) ტემპერატურის ზევით.




ნახ. V. 9. კარბონატის დისოციაციისა და წარმოქმნის თერმოდიაგრამა: 1—ტემპერატურა რეაქციულ ფენაში; 2 — ტემპერატურა ღუმელში.

$T_{ა.წ.}$ ჭვეშ კი კარბონატისა და ღუმლის ტემპერატურები გახურებისას იცვლებიან ერთმანეთის პარალელურად. სისტემისათვის განკუთვნილი სითბო იხარჯება მთლიანად ნივთიერების გახურებაზე. მრუდის $K$ წერტილში, რომელიც ეთანადება $T_{ა.წ.}$, შეინიშნება გარდატეხა, რომლის შემდეგაც კარბონატის ტემპერატურა ჩამორჩება ღუმლის ტემპერატურას. ეს მოწმობს იმას, რომ განკუთვნილი სითბო მთლიანად არ ხმარდება გახურებას, არამედ მისი ნაწილი იხარჯება დაწყებული ენდოთერმული რეაქციის მიმდინარეობისათვის. სანამ დისოციაციის დრეკადობა ნაკლებია აიროვანი ნარევის საერთო წნევაზე ($p$ საერთო), გარდაქმნის სიჩქარე მცირეა. $m$ წერტილში, რომელიც ეთანადება კარბონატის ქიმიური დუღილის ტემპერატურას $T_{ქ.დ.}$, დისოციაციის დრეკადობა ტოლი ხდება საერთო წნევისა და იწყება დაშლის პროცესის სწრაფი ზრდა, რაც შედეგია მ ი კ რ ო დ ი ფ უ ზ ი ი ს გადასვლისა კონვექტიურში. $CO_2$-ის მოცილება ხორციელდება არა მარტო ერთეული მოლეკულების გადაადგილებით, არამედ ძირითად მიკრომოცულობების ნამსხვრევებიდან აირების გამოყოფით. ამ ტემპერატურაზე სითბო ხმარდება მხოლოდ რეაქციას. $n$ წერტილში დაშლა პრაქტიკულად მთავრდება და შემდგომ მიმდინარეობს CaO-ს ფიზიკური გახურება ($np$ უბანი). CaO-ს გაცივებისას $CO_2$-ის არეში (როცა $p'_{საერთო}=p'_{CO_2}$) წარმოიებს შებრუნებული პროცესი—$CaCO_3$-ის წარმოქმნის ეგზოთერმული რეაქცია, ანუ კ ი რ ი ს კ ა რ ბ ო ნ ი ზ ა ც ი ა. ამ პროცესს ეთანადება $T_{კარბ.}$ ტემპერატურა, რომლის დროსაც დისოციაციის დრეკადობა მცირდება და უთანაბრდება სისტემაში $CO_2$-ის წნევას. აქაც ($rs$ მონაკვეთი) შეიმჩნევა ტემპერატურის შენელება.

თუ საერთო წნევა $p'_{საერთო}$ გახურებისას ტოლია $p'_{CO_2}$, გაცივების დროს, მაშინ ქიმიური დუღილისა და კარბონიზაციის სახანგარიშო ტემპერატურები ერთმანეთის ტოლი უნდა იყოს. ცდების შედეგად დამტკიცებულია, რომ $mn$ შეჩერებას ეთანადება უფრო მაღალი ტემპერატურა ($T_{ქ.დ.}\approx 918$ °C), ვიდრე $rs$ ($T_{კარბ.}\approx$ $\approx 888$ °C) და ქიმიური დუღილის საანგარიშო ტემპერატურები ($T^{სან}_{ქ.დ.}\approx 910$ °C). ეს აიხსნება შემდეგით: $T^{სან}_{ქ.დ.}$ მიეკუთვნება შემთხვევას, როცა CaO და $CaCO_3$ მყარი ფაზები შედგება სწორი ფორმის მსხვილი კრისტალებისაგან. საერთოდ კი რეაქციის საგრძნობი გადაჯერების შედეგად ახალი ფაზა დასაწყისში წარმოიქმნება მცირედისპერსიული პატარა კრისტალების სახით, რომელთაც მრავალი დეფექტური ადგილი გააჩნიათ.

$CaCO_3$-ის დისოციაციის დროს დასაწყისში წარმოიქმნება CaO მცირედისპერსიული კრისტალები, რომლებიც დაბლა სცემენ დისოციაციის დრეკადობას. ასეთ პირობებში $p_{CO_2}$ საერთო წნევისა ან ქიმიურ დუღილის სიდიდის ტოლი ხდება შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე, ვიდრე ანგარიშით ($T_{ქ.დ.}>T^{სან}_{ქ.დ.}$). დისოციაციის დამთავრების შემდეგ CaO-ს შემდგომი გახურება იწვევს რეკრისტალიზაციას (კრისტალების გამსხვილების) და აქტიურობის დაცემას. კარბონიზაციის პერიოდში წარმოიქმნება $CaCO_3$-ს მაღალდისპერსიული კრისტალები, რომელთა დისოციაციის დრეკადობა გაზრდილია, ამიტომ ტოლობა $p_{CO_2(CaCO_3)}=p'_{CO_2(ზ)}=$ $=p'_{საერთო}$ და ტემპერატურული შეყოვნება შეიმჩნევა $T_{კარბ.}<T^{სან}_{ქ.დ.}$ დროს.

კარბონატების გარდაქმნა ჟანგეულებად მიმდინარეობს მყარი ნივთიერების მოლური მოცულობის ორ და მეტჯერ შემცირებით; უკუპროცესი კი პირიქით — — მოლური მოცულობის ზრდით.

როცა კარბონატების დისოციაციის პირობებში რეაგირებენ დამოუკიდებელი სუფთა ფაზები, მაშინ აიროვანი ფაზის წონასწორული წნევა, რომელიც გამოსახავს კარბონატის მდგრადობას, განისაზღვრება მხოლოდ ტემპერატურით

$$p_{CO_2}=f(T).$$

ხსნარების წარმოქმნა იწვევს დამატებით დამოკიდებულებას მის კონცენტრაციასთან

$$p_{CO_2} = f(T, N).$$

ამ ფუნქციებს კონკრეტული სახე შეიძლება მივცეთ რეაქციის რაოდენობრივი მახასიათებლებით—წონასწორობის კონსტანტით (მუდმივა თი)

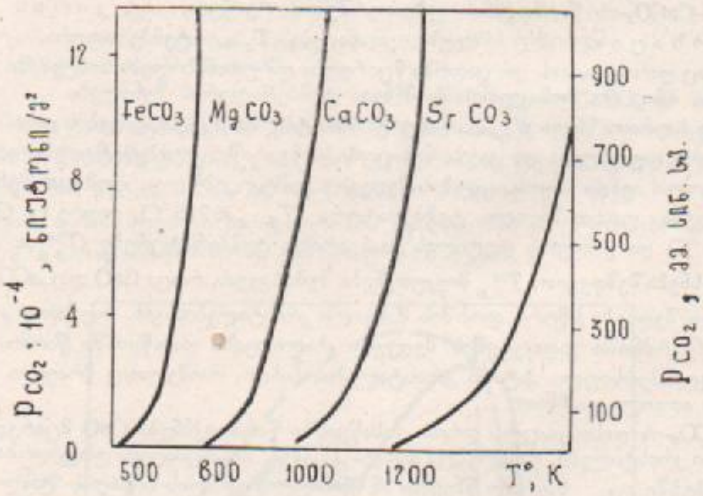
$$K_p = p_{CO_2}$$

და მასთან დაკავშირებული ნახშირორჟანგის ჟანგეულთან ნორმალური ქიმიური ნათესაობის სიდიდით—$\Delta Z^0$-თი. $\Delta Z^0$-სა და $\lg p_{CO_2}$ შორის მარტივი გამოანგარიშება ძნელია. ამიტომ კარბონატების რეაქციის ანალიზისათვის კმაყოფილდებიან მათი ტემპერატურული ფუნქციის შემოკლებული განტოლებებით:

$$\Delta Z^0 = -170577 + 144{,}19T \text{ ჯოული}, \qquad (V.43)$$

$$(\Delta Z^0 = -40825 + 34{,}51T \text{ კალ});$$

$$\lg p_{CO_2} = -\frac{8920}{T} + 7{,}54. \qquad (V.44)$$




ნახ. V. 10. ტემპერატურის გავლენა კარბონატების დისოციაციის დრეკადობაზე.

როგორც ცდები, ასევე გაანგარიშება გვიჩვენებს, რომ კარბონატების სიმდგრადე გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე ჟანგეულებისა. ამიტომ კარბონატების დისოციაციის დრეკადობა ცდის მეშვეობით მაღალი სიზუსტით შეიძლება განისაზღვროს. როგორც V. 10 ნახაზი გვიჩვენებს, $CaCO_3$-ის დისოციაციის მრუდი, ისევე, როგორც სხვა კარბონატებისა, მაღალ ტემპერატურებში ხასიათდება $CO_2$-ის წონასწორული წნევის სწრაფი ზრდით. უკვე 700 °C-ზე $CaCO_3$-ის დისოციაციის დრეკადობა იქცევა გასაზომ სიდიდედ და 900°C მახლობლად უთანაბრდება $1{,}023 \cdot 10^5$ ნიუტონ / მ² წნევას (ანუ 1 ატმ).

$CO_2$-ის ეს ზღვრული წნევები განსაზღვრავენ $CO_2$-ის CaO-თან ნორმალურ ქიმიურ ნათესაობას

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{CO_2}$$

მრუდის გარეთ მდებარე ნებისმიერი წერტილი გვიჩვენებს შესაძლო გარდაქმნებს, რომლის მიმართულება და დამთავრების სისრულე გამოისახება $\Delta Z$-ის მთლიანი ცვლილებით

$$\Delta Z = RT\,(\ln p_{CO_2(s)} - \ln p_{CO_2}),$$

სადაც $p_{CO_2(s)}$ სისტემაში საწყისი წნევაა: $p_{CO_2}-T$ ტემპერატურაზე წონასწორული წნევა.

## § V.6. ლითონის ზედაპირის ჟანგვა და ახალი ფაზების წარმოქმნა

ცნობილია, რომ ჟანგბადის შემცველ ატმოსფეროში ლითონის გახურებისას მის ზედაპირზე წარმოიქმნება ჟანგეულის ხენჯის ფენა, რომლის სისქეც იზრდება დროთა განმავლობაში. დაჟანგვის პროცესი შედგება შემდეგი სტადიებისაგან:

ა) დამჟანგავი აირის გარე დიფუზია ჟანგეულის ზედაპირთან;

ბ) ხენჯის ფენაში შიგა დიფუზია;

გ) ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე კრისტალურ-ქიმიური გარდაქმნები. ხენჯი ჩნდება ლითონსა და აირს შორის (ნახ. V. 11). მასში ჟანგბადის კონცენტრაცია ეცემა „აირი/MeO“ გამყოფი ზედაპირიდან „MeO/Me“ ზედაპირისაკენ, ხოლო ლითონის კონცენტრაცია კი, პირიქით, ეცემა.

მყარ ხენჯში დიფუზიის კოეფიციენტი დამოკიდებულია მის მიკროშედგენილობაზე, რომელიც განისაზღვრება ჟანგეულისა ($V_ჟ$) და ლითონის ($V_{Me}$) მოლური მოცულობების ფარდობით. თუ $V_{Me} > V_ჟ$, მიიღება ჟანგეულის ფოროვანი ფენა, რომელშიც დამჟანგავი აირი შედარებით თავისუფლად გადის ლითონისაკენ. ასეთებია, მაგალითად:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ლითონები | K | Na | Ca | Mg |
| ჟანგეულები | $K_2O$ | $Na_2O$ | CaO | MgO |
| $V_{Me} : V_ჟ$ | 2.44 | 1,76 | 1,56 | 1,27 |

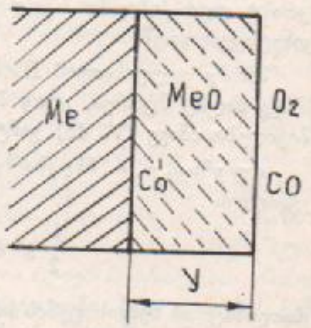
სამაგიეროდ, თუ $V_{Me} < V_ჟ$, ხენჯი ფარავს ლითონს, რომელიც, როგორც მდგრადი ფენა, ქმნის დიფუზიისათვის მყარ ბარიერს და აძნელებს ლითონის დაჟანგვას. ამ ჯგუფს მიეკუთვნება, მაგალითად:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ლითონები | Ae | Ni | Cu | Cr | Fe |
| ჟანგეულები | $Al_2O_3$ | NiO | $Cu_2O$ | $Cr_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
| $V_{Me} : V_ჟ$ | 0,805 | 0,625 | 0,585 | 0,498 | 0,464 |

გამოვიყვანოთ ხენჯის ფენის სისქისა ($y$) და დაჟანგვის დროის $\tau$ დამოკიდებულების განტოლება მუდმივ ტემპერატურაზე. ამისათვის პროცესის სიჩქარე გამოვსახოთ ხენჯის ფენის ნაზარდით დროის ერთეულში $v_1 = \frac{dy}{d\tau}$. შიგა დიფუზიის სიჩქარე იქნება

$$v_2 = \frac{D}{y}(c_0 - c_0'), \qquad (V.45)$$

სადაც $D$ არის ხენჯის ფენაში დიფუზიის კოეფიციენტი; $C_0$ და $C_0'$ — ჟანგბადის კონცენტრაციები აირსა და „MeO/Me“ გამყოფ ზედაპირზე. თუ




ნახ. V.11. მყარი ლითონების ჟანგვის პროცესის სქემა.

დავუშვებთ, რომ „Me / MeO“ ზედაპირზე რეაქცია პირველი რიგისაა, მაშინ სიჩქარე

$$v_k = k C_0', \qquad (V.46)$$

სადაც $k$ სიჩქარის კონსტანტაა.

დამყარებულ რეჟიმში თანამიმდევრული რგოლებისა და საერთო სიჩქარეები ერთმანეთის ტოლია

$$\frac{dy}{d\tau} = v_a = v_k,$$

ანუ

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{D}{y}(c_0 - C_0') \quad \text{და} \quad \frac{dy}{d\tau} = kC_0'.$$

თუ გამოვიცხადებთ $C_0'$ კონცენტრაციას, რომელიც არ ექვემდებარება უშუალო განსაზღვრას, მივიღებთ

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{D}{y}\left(c_0 - \frac{1}{k}\cdot\frac{dy}{d\tau}\right).$$

თუ გავყოფთ ცვლადებს, მივიღებთ

$$y\,dy + \frac{D}{k}\,dy = D\cdot c_0\,d\tau.$$

პროცესის დასაწყისში, როცა $\tau = 0$, ხენჯი არ წარმოქმნილა, $y = 0$. ამ პირობებში ინტეგრირება მოგვცემს

$$\frac{1}{2}y_2 + \frac{D}{k}y = D\,c_0\,\tau. \qquad (V.47)$$

პირველი ჯგუფის ლითონებისათვის $D \gg k$. მცირე სისქის ხენჯის არსებობის შემთხვევაში (V.47) განტოლების პირველი წევრი შესაძლოა უგულებელვყოთ, რის შედეგადაც

$$\frac{D}{k}\,y \approx D\,c_0\,\tau, \quad \text{ან} \quad y\,x \approx k\,c_0\,\tau. \qquad (V.48)$$

ამგვარად: ა) ხენჯის ფენის სისქე დროის პირდაპირპროპორციულია, ე. ი. ჟანგვა მიმდინარეობს მუდმივი სიჩქარით; ბ) დაჟანგვის სიჩქარე განისაზღვრება კრისტალურ-ქიმიური რგოლის ($k$) თავისებურებებით, ე. ი. რეაქცია იმყოფება კინეტიკურ არეში.

მეორე ჯგუფისათვის $D \ll k$ პროცესის დასაწყისში, როცა ჟანგეულის ფენის სისქე ძალზე მცირეა, $y^2 \ll y$ პირველი წევრი შესაძლოა აქაც უგულებელვყოთ და მივიღებთ იმავე (V. 48) განტოლებასა და დასკვნებს.

თუ $y^2 \gg y$, ე. ი. ჩნდება ხენჯის დიდი ფენა, მეორე წევრის უგულებელყოფა გვაძლევს

$$\frac{1}{2}y^2 \approx D c_0\,\tau, \quad \text{ანუ} \quad y = \sqrt{2\,D\,c_0\,\tau}, \qquad (V.49)$$

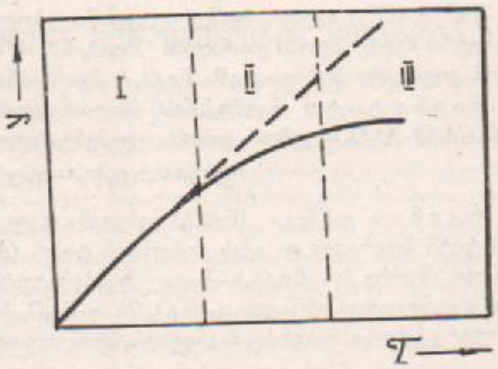
საიდანაც: ა) ხენჯის ფენის სისქე პირდაპირპროპორციულია $\sqrt{\tau}$, ე. ი. ჟანგვის სიჩქარე დროის განმავლობაში კლებულობს; ბ) პროცესი იმყოფება დიფუზიურ არეში.

ამრიგად, მყარი ჟანგეულის მჭონე ლითონების დაჟანგვა დასაწყისში მიმდინარეობს სწორხაზოვნად (ნახ. V.12), უფრო სქელი ფენის შემთხვევაში დამოკიდებულება ხდება პარაბოლური და პროცესი ლიმიტირდება შინაგანი დიფუზიით. მათ შორის მოთავსებულია გარდამავალი არე, სადაც $y$ და $\tau$ დაკავშირებულია ერთმანეთთან (V. 47) განტოლებით. განვიხილოთ რკინის ჟანგისა და ხენჯის სტრუქტურა-შედგენილობა.

როგორც ცნობილია ლითონმცოდნეობიდან, რკინას აქვს კრისტალური გისოსი, რომლის კვანძებშიც მოთავსებულია ერთმანეთთან ელექტრონებით შეკავშირებული დადებითი იონები. $\alpha$ და $\delta$ მოდიფიკაციებს გააჩნიათ მოცულობადაცენტრებული კუბური გისოსი, ხოლო $\gamma$—$Fe$—წახნაგდაცენტრებული. ჟანგეულები ქმნიან იონურ გისოსებს, რომლის კვანძებშიც მოთავსებულია რკინის კათიონები და ჟანგბადის ანიონები.

ვიუსტიტის ქვეჟანგის ფაზას, როგორც წინ აღვნიშნეთ, აქვს ცვალებადი შედგენილობა და შეიცავს მეტ ჟანგბადს (> 50% ატომ.), რომელსაც ეთანადება ფორმულა FeO, ე. ი. აღნიშნული ფაზა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ჟანგბადის ხსნარი FeO-ში. გამოვარკვიოთ, თუ რა ხსნარია FeO.

ჩანაცვლების ხსნარის წარმოქმნა, როგორც ცნობილია, ნიშნავს, რომ გისოსის ზოგიერთ კვანძში $Fe^{2+}$ კათიონების ნაცვლად მოთავსებულია $O^{2-}$ ანიონები. $Fe^{2+}$ იონების (რომელსაც გააჩნია მცირე იონური რადიუსი $r_{Fe^{2+}}$ 0,83 $Å$)° შეცვლა უფრო მსხვილი $O^{2-}$ იონებით ($r_{O^{2-}} = 1{,}32$ $Å$) იწვევს გისოსის კვანძებს შორის მანძილის ზრდას. რამდენადაც ხშირია ასეთი შეცვლა, ე. ი. რამდენადაც მაღალია ჟანგბადის კონცენტრაცია, იმდენად მეტია გისოსის საშუალო პარამეტრები.



ნახ. V.12. ხენჯის ფენის სისქის დამოკიდებულება დროზე ($T$=const).

სხვადასხვა სიმკვრივის წყობის შემთხვევაში კვანძშორის წარმოიქმნება შუალედური სივრცეები, სადაც განლაგდება, ჩაინერგება ნაწილაკები და გვაძლევს ჩანერგვის ტიპის ხსნარებს. ვინაიდან წარმოქმნილი შუალედები უფრო მცირე მოცულობისაა, ვიდრე მათში ჩანერგილი ნაწილაკების მოცულობები, ამიტომ ამჯერად ხსნარის წარმოქმნა ხასიათდება გისოსის ადგილობრივი გაფართოებით. ამდენად, ვიუსტიტში ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდამ, თავის მხრივ, უნდა გამოიწვიოს გისოსის საშუალო პარამეტრების გაზრდაც, მაგრამ ქვეჟანგის ფაზისათვის ადგილი აქვს საწინააღმდეგო სურათს: ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდა იწვევს გისოსის საშუალო პარამეტრების შემცირებას. ამიტომ მოცემული ფაზა არ იქნება ჩანაცვლების ან ჩანერგვის ხსნარი. FeO გისოსში არ წარმოიქმნება მკვრივი წყობა, რის შედეგადაც ეს ფაზა მოკლებულია ძლიერ მდგრადობას. იმისათვის, რომ ქვეჟანგის ფაზის გისოსმა შეიძინოს მდგრადობა, მისი კვანძების ნაწილიდან საჭიროა რკინის იონების მოცილება. ამასთან, გისოსში ჟანგბადის შემცველობა აღწევს 50 ატომურ პროცენტს, ხოლო გისოსის პარამეტრები მით უფრო

მკირდება, რაც მეტად იქნება მოცილებული მისგან $Fe^{2+}$ იონები, ე. ი. რაც მეტია ჟანგბადის კონცენტრაცია.

ყოველივე ეს მოწმობს იმას, რომ ვიუსტიტი წარმოადგენს გ ა მ ო კ ლ ე ბ ი ს ტიპის ხსნარს, როცა ცალკეულ კვანძებში არ არის ჩანაცვლებული $Fe^{2+}$ და კრისტალურ გისოსში წარმოიქმნება ერთგვარი „ხვრელები".

გისოსის რომელიმე ნაწილიდან $Fe^{2+}$ კათიონების უბრალო მოცილება გამოიწვევდა უარყოფითი მუხტების სიჭარბეს. კრისტალის ელექტრონეიტრალობის დასაცავად $Fe^{2+}$ იონებთან ერთად უჯრედებიდან უნდა გამოიდევნოს ორი ელექტრონი, რომლებიც წარმოიქმნებიან ორვალენტიანი რკინის იონის სამვალენტიანში გადასვლის გამო. ყოველ წარმოქმნილ ე. წ. „ხვრელს" შეესაბამება გარდაქმნა $2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2\bar{e}$ ($\bar{e}$—ელექტრონია). ამგვარად, ვიუსტიტში ჟანგბადის კონცენტრაცია იზრდება შემდეგი ელემენტარული აქტით, რომელიც მიმდინარეობს FeO-ს ცალკეულ უჯრედში

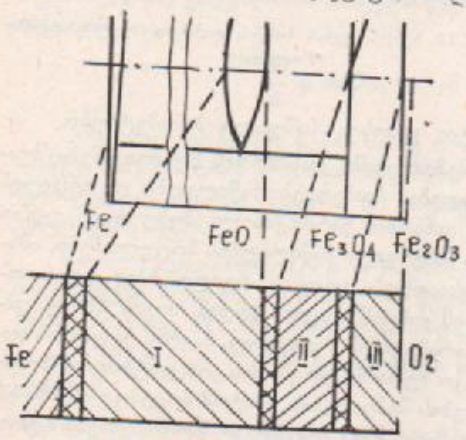
$$(4Fe^{2+} + 4O^{2-}) \rightarrow (Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + \text{ხვრელი} + 4O^{2-}) + (Fe^{2+} + 2\bar{e})^*,$$

ე. ი. ყოველი $Fe^{2+}$ იონი გისოსიდან გამოიდევნება ორ ელექტრონთან ერთად ა ნ უ ნ ე ი ტ რ ა ლ უ რ ი ა ტ ო მ ი ს ს ა ხ ი თ. ყოველ ხვრელზე მოდის $(Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4O^{2-})$ ჯგუფი, რომელიც განაწილებულია ქვეჟანგის გისოსში და მისი ქიმიური შედგენილობა ეთანადება $Fe_3O_4$-ს. ამ შემთხვევაში შესაძლოა ვთქვათ, რომ ვიუსტიტი წარმოადგენს $Fe_3O_4$-ს მყარ ხსნარს FeO-ში.

მ ა გ ნ ე ტ ი ტ ი წარმოქმნის მთლიან (თანამიმდევრულ) შპინელის ტიპის ($MgO \cdot Al_2O_3$) კუბურ გისოსს ელემენტარული უჯრედით

$$8Fe^{2+} + 16Fe^{3+} + 32O^{2-}.$$

რ კ ი ნ ი ს ჟ ა ნ გ ი ($Fe_2O_3$) გვხვდება α და γ მოდიფიკაციით. პირველი—ჰემატიტი მდგრადია და აქვს კორუნდის ტიპის ($Al_2O_3$) მთლიანი რომბისებური გისოსი. მეორე (γ—$Fe_2O_3$)—მაღალ ტემპერატურაზე არამდგრადია და შედარებით თავისუფლად გადადის α-$Fe_2O_3$-ში. γ-$Fe_2O_3$-ს აქვს თითქმის ისეთივე კრისტალური გისოსი, როგორც მაგნეტიტს, მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ მას გააჩნია „ხვრელებიანი" სტრუქტურა, რომელიც წარმოიქმნება $Fe^{2+}$ იონების ნაწილის გამოსვლით $Fe_3O_4$-ის გისოსიდან და დანარჩენი ნაწილის გადასვლით სამვალენტიან მდგომარეობაში. γ-$Fe_2O_3$-სა და $Fe_3O_4$-ს შორის არსებობს ცვლადი შედგენილობის ტიპის გარდამავალი ფაზა $Fe_2O_3$-ის ხსნარი $Fe_3O_4$-ში.




ნახ. V. 13. რკინის ჟანგის სტრუქტურა და მისი დაპირისპირება Fe—O მდგომარეობის დიაგრამასთან.

ხ ე ნ ჯ ი შედგება სამი ძირითადი ფენისაგან, რომელთა შედგენილობა და განლაგების მიმდევრობა მსგავსია ჰომოგენური არის Fe—O მდგომარეობის დიაგრამაზე მოცემული ჰომოგენის

* ფრჩხილებში ჩასმულია ელემენტარულ უჯრედში შემავალი სტრუქტურული ერთეულები.

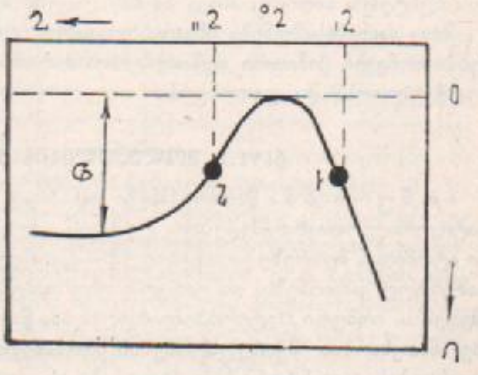
შედგენილობის და მიმდევრობისა (ნახ. V.13). ხენჯის შედგენილობა ძირითადად დამოკიდებულია ტემპერატურასა და აიროვანი ფაზის შედგენილობაზე. თუ ეს უკანასკნელი შეიცავს ჟანგბადს, მაშინ $t > 570\,^{\circ}C$-ზე ხენჯს ექნება სამი ფენა: შიგა I ფენა კრისტალური აღნაგობითა და ქიმიური შედგენილობით ეთანადება ჰვეჟანგის ფაზას, II — მაგნეტიტის, ხოლო III — ჰემატიტის. მათ შორის არსებობს ვარდამაგალი ზონები, რომლებიც ეთანადებიან დიაგრამის ჰეტეროგენულ უბნებს. როცა $t < 570^{\circ}C$-ზე, სადაც ვიუსტიტი არამდგრადია, I ფენა არ გვხვდება და ხენჯი შედგება მაგნეტიტისა და ჰემატიტისაგან. თუ დამჟანგველ გარემოდ გამოიყენება მხოლოდ $CO_2$ ან $H_2O$, აიროვანი ფაზა არ შეიცავს ჟანგბადს, მაშინ $Fe_2O_3$ არ წარმოიქმნება და III ფენა ამოვარდება. როცა $t > 570^{\circ}C$-ზე, ხენჯში გვაქვს ორი ფენა—ვიუსტიტი და $Fe_3O_4$, ხოლო თუ $t < 570^{\circ}C$—მხოლოდ ერთი მაგნეტიტის ფენა.

თავი VI

## ქიმიური ბმის ბუნება, მოლეკულების აღნაგობა

ორ ატომს შორის მანძილის შემცირება იწვევს მათი ელექტრონებისა და ბირთვების ურთიერთქმედების ზრდას—ისინი წარმოქმნილი მიუხტების ძალით მიიზიდავენ ან განიზიდავენ ერთმანეთს. ყველა შემთხვევაში ატომებს შორის მანძილის ცვლილება დაკავშირებულია სისტემის პოტენციური ენერგიის ცვლილებასთან. ამის საილუსტრაციო ნათელ მაგალითს წარმოადგენს ზამბარა, რომლის ბოლოებზე დამაგრებულია ორი ბურთულა. როცა ზამბარა დაჭიმულია, მიზიდულობის ძალა ძალზე დიდია. ბურთულების თანდათანობითი მიახლოებით კი პოტენციური ენერგია მცირდება და ბოლოს ღება მომენტი, როცა ბურთულები აღმოჩნდებიან ერთმანეთთან გარკვეულ მანძილზე, რასაც წონასწორული მდგომარეობა შეესაბამება. ბურთულებს ამ დროს შეუძლიათ მხოლოდ რხევა. თუ შევეცდებით ბურთულების მეტად მიახლოებას, მაშინ დაიხარჯება გარკვეული მუშაობა ზამბარის შეკუმშვაზე. ამ დროს იზრდება პოტენციური ენერგია და წარმოიქმნება განზიდულობის ძალები. ამგვარად, ატომთა შორის მანძილის შემცირების შესაბამისად პოტენციური ენერგიის შემცირება გამოსახავს მიზიდულობის, ხოლო გაზრდა—განზიდულობის ძალას.

თუ ატომებს აქვთ მდგრადი მოლეკულის წარმოქმნის უნარი, მაშინ პოტენციურ მრუდზე წარმოიქმნება ენერგიის მინიმუმი (ნახ. VI. 1), რაც იმას მოწმობს, რომ ატომებს შორის გარკვეულ მანძილზე ენერგია მინიმალურია და მოლეკულა, რომელშიც ატომებს ერთმანეთისაგან ეს მანძილი აშორებს, მდგრადია. VI,1 ნახაზზე $r_0$-ს შეესაბამება $H_2$-ის მოლეკულაში ატომებს შორის მანძილი.



ნახ. VI.1. ორატომიანი მოლეკულის ($H_2$) პოტენციური მრუდი.

მოლეკულებში ბირთვების რხევითი მოძრაობების დროს მათ შორის მანძილი იზრდება ან მცირდება $r^1$-დან $r''$-მდე. თუ მანძილი დიდად გაიზარდა, მაშინ მოლეკულა განიცდის დისოციაციას—ატომებად დაშლას. ამ შემთხვევაში მოლეკულის დისოციაციის ენერგია ტოლია $D$ სიდიდის, რომელიც აითვლება მოლეკულის მინიმალური (ნულოვანი) ენერგეტიკული დონიდან.

თბური მოძრაობის შედეგად წონასწორული ცენტრის გარშემო წარმოებს ნაწილაკების (ატომების, იონების ან იონურ მდგომარეობაში მყოფი ატომების ჯგუფების) რხევითი მოძრაობა, რომელთა ამპლიტუდაც განისაზღვრება პოტენციური ენერგიის მარაგით. ტემპერატურის აწევა და კრისტალური გისოსის პოტენციური ენერგიის მატება იწვევს რხევის ამპლიტუდის ზრდას. ირყევა კრისტალური გისოსის სიმტკიცე, „ფხვიერდება“ და იშლება. ამასთან, დგება მომენტი, როცა გისოსში მოწესრიგებულად განლაგებული ცენტრების მახლობლად კანონზომიერი რხევითი მოძრაობა გადაიქცევა ქაოსურ აღმავალ მოძრაობად. სწორედ ამის შედეგად ირღვევა კრისტალური გისოსი. ამ დროს იწყება ნივთიერების დნობა და მყარი მდგომარეობიდან თხევად აგრეგატულ მდგომარეობაში გადასვლა. ტემპერატურის მატება იწვევს ნაწილაკების კინეტიკური ენერგიის ზრდას, რის შედეგადაც მიზიდულობის ძალებს აღარ შესწევთ უნარი დააკავონ ისინი სითხეში, ნაწილაკები იწყებენ სითხის ზედაპირიდან ამოტყორცნას. ნივთიერება გადადის აირად ან ორთქლის მდგომარეობაში. მყარ აგრეგატულ მდგომარეობას, კრისტალურთან ერთად, ხშირად აკუთვნებენ არაკრისტალურ ნივთიერებებსაც, ე. ი. ამორფულსა და მინისმაგვარს.

ნივთიერების კრისტალური აღნაგობა ხასიათდება შემდეგი ნიშნებით: 1) სივრცეში ნაწილაკების კანონზომიერი განლაგებით; 2) გარკვეული უკრედების მქონე გისოსის არსებობით (რომლის კვანძებშიც მოთავსებულია კრისტალის სტრუქტურული ელემენტები (ატომები, მოლეკულები, ან იონები); 3) ელემენტარულ ნაწილაკებს შორის მიზიდულობის ძალების არსებობით; 4) კრისტალის სხვადასხვა მიმართულებით ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ცვლილებით, ე. ი. ანიზოტროპიით; აგრეთვე, კრისტალებში სიმეტრიის ელემენტების არსებობით.

მაღალ ტემპერატურაზე კრისტალების ბუნება ძირითადად განისაზღვრება კრისტალური გისოსის კვანძების ურთიერთქმედების შიგა ძალებით, რომელზედაც ზემოქმედებას ახდენს როგორც გისოსის კვანძებში მოთავსებული ნაწილაკების მუხტების სიდიდე, ასევე ამ ნაწილაკებს შორის მანძილი.

შიგა ძალების ბუნება სხვადასხვაგვარია, რის შესაბამისად კრისტალურ გისოსებში არჩევენ ქიმიური კავშირის ოთხ ძირითად სახეს: იონურს, კოვალენტურს მოლეკულურსა და ლითონურს.

## § VI.1. მოლეკულების ქიმიური ბმა

**ი ო ნ უ რ ი ბ მ ა** წარმოიქმნება თანაბრად დამუხტული იონების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით, რომლის დროსაც წარმოებს ელექტრონების ერთი ატომიდან მეორეზე გადაადგილება—გადასვლა, ე. ი. ადგილი აქვს დადებითად დამუხტულ კათიონებსა და უარყოფითად დამუხტულ ანიონებს შორის ურთიერთქმედებას. იონური (ჰეტეროპოლარული) ბმა წარმოიქმნება ელექტრონთან სხვადასხვა ნათესაობის მქონე ატომების ერთმანეთთან მიახლოებით: ატომის დაბალი ნათესაობის ვალენტური ელექტრონები გადადიან რა მეორე ატომში, ამ დროს წარმოქმნილი იონები ერთმანეთისაკენ მიიზიდებიან და გვაძლევენ იონურ ნაერთს.

როცა ვალენტური ელექტრონების წყვილი მთლიანად გადადის შედარებით ელექტროუარყოფით ატომში—წარმოიქმნება უარყოფითი იონი. ის ატომი, რომელიც კარგავს ელექტრონს, გარდაიქმნება დადებით იონად.

ამგვარად, იონური ბმის დროს კრისტალური გისოსის კვანძებში მოთავსებულია იონები, რომელთა შორის შეჰიდულობის ძალები განისაზღვრება მიზიდულობის კულონური ძალით. ასეთი სახის ბმა მეღავნდება ძირითადად ფუძეელითონების ჰალოიდურ მარილებში. გარდა ამისა, იონური ბმა გააჩნიათ ისეთ ნაერთებს FeO, MgO, MnO, CaO და სხვა, რომლებიც ხასიათდებიან შედარებით დაბალი აქროლადობითა და დნობის მაღალი ტემპერატურით.

კარგავს რა ვალენტურ ელექტრონებს, ლითონის ნაწილაკი იღებს კეთილშობილი აირის ატომის მდგრად ელექტრულ კონფიგურაციას. იონური კავშირით ხასიათდება შენაერთები, რომლებიც მენდელეევის პერიოდული სისტემის პირველ და მეშვიდე ჯგუფებში არიან განლაგებულნი და მათი ვალენტობა და მუხტის სიდიდე პრაქტიკულად თანხვდება ერთმანეთს. სავანარად რომ ვთქვათ, ამ ჯგუფებში შემავალი ელემენტები ელექტროუარყოფითობის თვალსაზრისით ძალზე განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ელექტროუარყოფითობაა ელემენტის ატომის უნარი—მიიერთოს ან გასცეს ელექტრონები ქიმიური ურთიერთქმედების დროს. მოცემული ელემენტის ელექტროუარყოფითობა ფასდება იონიზაციის პოტენციალისა (ენერგია, რომელიც იხარჯება ატომიდან ელექტრონის ამოგლეჯაზე) და ელექტრონთან ნათესაობის (ენერგია, რომელიც გამოიყოფა ატომთან ან იონთან ელექტრონის შეერთებით) ჯამის ნახევრით.

ელემენტების ფარდობითი ელექტროუარყოფითობა, პოლინგის მიხედვით, მოცემულია VI. 2 ნახაზზე. აშკარაა, რომ ელემენტების ელექტროუარყოფითობათა სხვაობა $\Delta x$ წარმოადგენს მათ შორის იონური კავშირის საზომს.

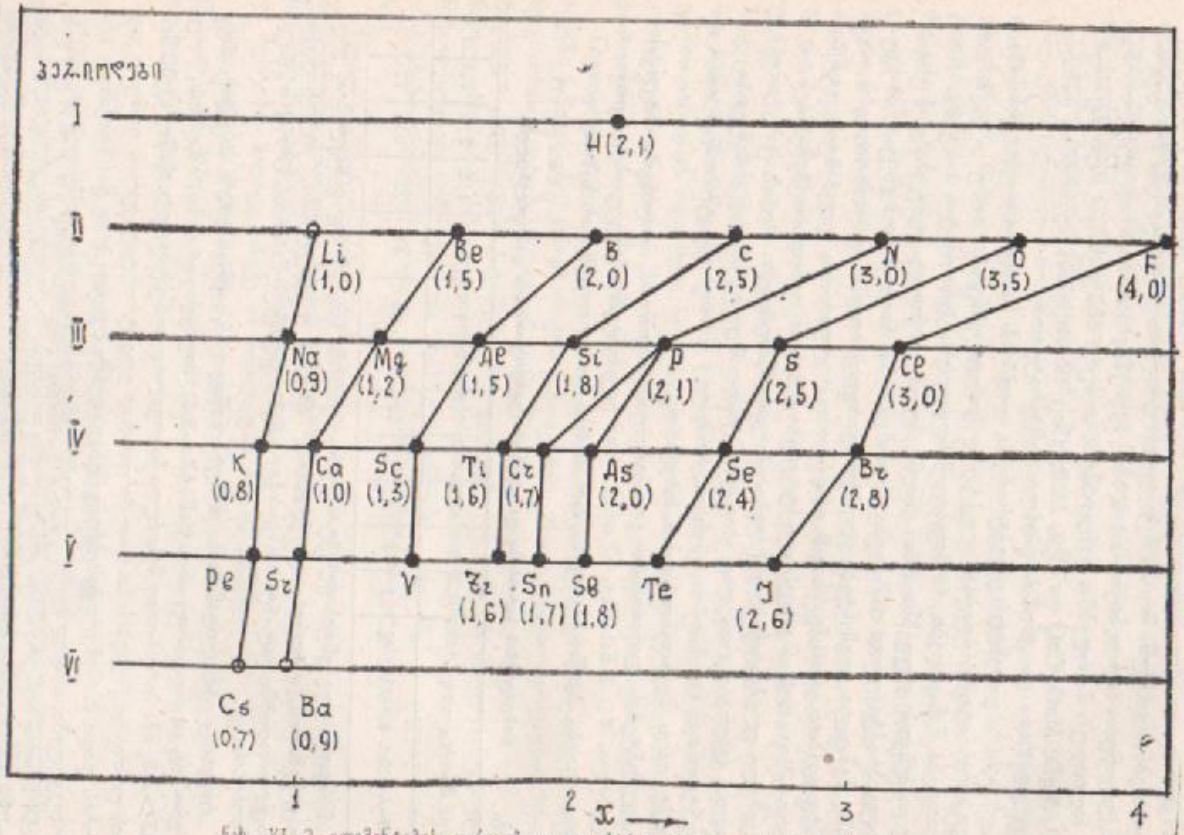
ცხრილი VI.1

**იონური ბმის ხარისხისა და ელექტროუარყოფითობის დამოკიდებულება**

| $\Delta\chi=\chi_A-\chi_B$ | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | 2,2 | 2,4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| იონური ბმის ხარისხი, % | 1 | 4 | 8 | 15 | 22 | 30 | 39 | 47 | 55 | 63 | 70 | 76 |

მრავალი ელემენტის ელექტროუარყოფითობა საგრძნობლად ნაკლებია, ვიდრე ჟანგბადის, ფტორისა და ქლორის. ამიტომ ჟანგეულებში, ფტორიდებსა და ქლორიდებში ვალენტური ელექტრონები გადაწეულნი არიან $O^{2-}$, $F^-$ ან $Cl^-$ იონებისაკენ.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, იონური ნაწილი არ აღწევს 100 % თუნდაც ისეთ ნაერთშიც კი, როგორიც არის CsF($\Delta\chi=3,3$). მიუხედავად ამისა, იმ დროს, როცა $\Delta\chi>2,5$, ბმა პირობითად შესაძლოა ჩავთვალოთ იონურად, ე. ი. ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედების ხასიათი ძირითადად ელექტროსტატიკურია. იონური კავშირის დიდი მნიშვნელობის მქონე შენაერთებში ჩვეულებრივ წარმოიქმნება არა მოლეკულები, არამედ მყარი სხეულები-იონური აღნაგობის კრისტალებით. 100%-იანი სუფთა იონური ბმის არარეალობა აიხსნება ნივთიერების კრისტალურ გისოსში ერთმანეთის საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების ურთიერთქმედებით. ამას თავისთავად მოყვება იონების ურთიერთპოლარიზაცია, ე. ი. იონების გარე ელექტრონები გადაინაცვლებენ თავიანთი ბირთვებისაკენ. პოლარიზაციის პროცესზე დიდ გავლენას ახდენენ დიდი მუხტისა და მცირე რადიუსის მქონე დადებითი იონები, აგრეთვე გარეელექტრონული ფენის სტრუქტურაც.




ნახ. VI. 2. ელემენტების ფარდობითი ელექტროუარყოფითობა (პოლინგი).

ურთიერთმოქმედი ელემენტების ელექტროუარყოფითობის მიახლოება, მაგალითად, პირველი და მეშვიდე ჯგუფებიდან ცენტრალურისაკენ მათი გადასვლა, იწვევს ნაერთში კოვალენტური ბმის წილის ზრდას. ამიტომ ლითონის კათიონებისა და ანიონების მუხტების სიდიდე ფუძე ქანგეულებში ახლოა მათსავე ვალენტობასთან, ხოლო მჟავე ქანგეულებში—გაცილებით მცირეა. მაპოლარიზებელ ძლიერ მოქმედებას ამჟღავნებს $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ და $Hg^{2+}$ კათიონები, რომელთა გარეელექტრონული შრე შედგება 18 ელექტრონისაგან (18 e ტიპი). იონების პოლარიზება, ე. ი. გარეელექტრონული შრის დეფორმირება, იზრდება იონის მუხტებისა (პლუსიდან ნულის გაყოფით მინუსისაკენ) და რადიუსების ზრდით. 18 გარეელექტრული შრის მქონე იონებიდან, რომელთაც იგივე მუხტი და რადიუსების სიახლოვე გააჩნიათ, ყველაზე ძლიერ პოლარიზებიან დიდი მოცულობის იონები ($J^-$, $S^{2-}$ და სხვ.) და მცირემუხტიანი კათიონები 18 გარეელექტრონების შრით ($Ag^{2+}$, $Hg^{2+}$ და სხვ.) პოლარიზაციისა და დეფორმაციის მოვლენა უზრუნველყოფს ნაერთის თერმულ მდგრადობასა და ფერს. მაგალითად, ტუტე და ტუტემიწა ლითონების იონებს (8e ტიპი) აქვთ მცირე პოლარიზაციისა და დეფორმირების უნარი, რაც მათი თეთრი ფერისა და მაღალი თერმული მდგრადობის მიზეზია. იონების ურთიერთპოლარიზაციის შედეგად წარმოიქმნებიან ინდუქცირებული დიპოლური მომენტები და იონებს შორის ბმა მტკიცდება. ზემოაღნიშნულს გარდა, განტოლების (მაგ. ქანგვა-აღდგენის) შედგენისას მიზანშეწონილია ვიხელმძღვანელოთ ატომების პიპოთეზური მუხტებით, ე. ი. განტოლებაში შევიტანოთ ელექტროვალენტობის ცნება.

ელემენტების პოლარიზებულ და იონურ ბმაში ის ემთხვევა ელექტროვალენტობას, რომლის მახასიათებელი მუხტი წარმოიქმნება იონში, თუ ყოველი კავშირის დაშლის დროს ამ კავშირის წარმომქმნელი ელემენტები მთლიანად გადაეცემა დაბალი ელექტროუარყოფითი ატომისაკენ. ელექტროვალენტობას მცირე რამ აქვს საერთო ნაერთში ატომების რეალურ, ანუ ე. წ. ეფექტურ მუხტთან. ეფექტური მუხტი წარმოადგენს იონური ბმის ურთადერთ კრიტერიუმს. VI.2 ცხრილში ნაჩვენებია $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$ მნიშვნელობა და ზოგიერთი ქანგეულის, ქლორიდისა და ფტორიდის იონური ბმის ხვედრითი წილი.

ცხრილი VI.2

**$\Delta\chi$-ის მნიშვნელობა და ზოგიერთი ნაერთის იონური ბმის ხვედრითი წილი**

| მახასიათებლები | ელემენტები | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | Na | Li | B | Ca | Mg | Si | Al | Ti | Ba | Zr | O | F | Cl |
| ატომების ელექტროუარყოფითობა | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 2,0 | 1,0 | 1,2 | 1,8 | 1,5 | 1,6 | 0,9 | 1,4 | 3,5 | 4,0 | 3,0 |
| $\chi_O - \chi_{Me}$ | 2,7 | 2,6 | 2,5 | 1,5 | 2,5 | 2,3 | 1,7 | 2,0 | 1,9 | 2,6 | — | — | — | — |
| $\chi_F - \chi_{Me}$ | 3,2 | 3,1 | 3,0 | — | 3,0 | 2,8 | — | 2,5 | — | 3,1 | 2,6 | — | — | — |
| $\chi_{Cl} - \chi_{Me}$ | 2,2 | 2,1 | 2,0 | — | 2,0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ionური ბმის ხვედრითი წილი, %-ში | | | | | | | | | | | | | | |
| Me—O | 81 | 80 | 80 | 43 | 80 | 73 | 50 | 63 | 57 | 82 | — | — | — | — |
| Me—F | 92 | 91 | 90 | 63 | 90 | 83 | — | 80 | — | 91 | 80 | — | — | — |
| Me—Cl | 70 | 67 | 63 | — | 63 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

ამ ცხრილიდან ჩანს, რომ ელექტრონების ნაწილი, რომლებიც მონაწილეობენ იონურ ბმაში (მაგალითად, Ca—O, Na—O და სხვ.), აღწევს 80%; Si—O კავშირისათვის იგი შეადგენს 50%. ამიტომ ელექტრონული მუხტი (Ze), რომელიც განაპირობებს იონურ კავშირს, კალციუმისათვის არ იქნება 2-ის ტოლი ერთი კალციუმისა და ნატრიუმისათვის, 4 სილიციუმისათვის და ა. შ., არამედ იგი ტოლი იქნება მხოლოდ $\chi Z$, სადაც $\chi$ იონური ბმის ხვედრითი წილია. ამგვარად, ჟანგეულებისათვის იონების ეფექტური მუხტი იქნება: $Ca^{2\chi+} - O^{2\chi-}$; $Na^{1\chi+} - O^{2\chi-}$, $Li^{1\chi+} - O^{2\chi-}$, $Si^{4\chi+} - O^{2\chi-}$ და ა. შ.

11.3 ცხრილში მოცემულია ჟანგეულებში იონების ეფექტური მუხტების მნიშვნელობები.

ცხრილი VI,3

**ჟანგეულებში იონების ეფექტური მუხტების მნიშვნელობანი**

| მუხტი | იონები | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $K^+$ | $Na^+$ | $Li^+$ | $B^{3+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Si^{4+}$ | $Al^{3+}$ | $Ti^{2+}$ | $Ba^+$ |
| კათიონი ($Z\chi^+$) . . | 0,81 | 0,8 | 0,8 | 1,23 | 1,6 | 1,46 | 2,0 | 1,89 | 1,71 | 1,64 |
| ანიონი ($2\chi^-$) . . . | 1,62 | 1,6 | 1,6 | 0,86 | 1,6 | 1,46 | 2,0 | 1,89 | 1,71 | 1,64 |

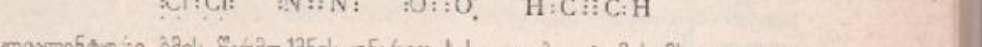
კ ო ვ ა ლ ე ნ ტ უ რ ი ანუ ატომური ბმის მექანიზმი და ბუნება გაცილებით უფრო რთულია, ვიდრე ზემოთ განხილული იონური ბმისა, რომელიც ხორციელდება საერთო ორბიტაზე გარე ელექტრონების მოძრაობით ორივე ურთიერთმოქმედი ატომის ირგვლივ. კოვალენტური კავშირით ხასიათდებიან შედარებით ძნელდნობადი, სალი და ძნელაქროლადი ნაერთები. ამ შემთხვევაში გისოსის ნაწილაკებს შორის ხორციელდება მდგრადი შეერთება. ტერმინი „კოვალენტური ბმა“ აერთიანებს ორი ტიპის კავშირს, რომლებიც ერთმანეთისაგან პრინციპულად განსხვავდებიან იმის მიხედვით, ერთდება ორი ერთნაირი, თუ ორი სხვადასხვა ატომი.

პირველ შემთხვევაში, ე. ი. როცა ერთმანეთს უერთდება ორი ერთნაირი ატომი, ელექტრონული ღრუბელი სიმეტრიულად არის განლაგებული ორივე ატომის ბირთვების მიმართ. ასეთი კავშირის ელექტრული დიპოლის მომენტი ნულის ტოლია და ბმას უწოდებენ ჰ ო მ ე ო პ ო ლ ა რ უ ლ ს ან ა რ ა პ ო ლ ა რ უ ლ ს. ორი სხვადასხვა ატომის შეერთების შემთხვევაში კი ელექტრონული ღრუბელი არასიმეტრიულადაა განლაგებული და გადახრილია ერთ-ერთი ატომის ბირთვისაკენ. ასეთ ბმას გააჩნია მუდმივი დიპოლის მომენტი და პ ო ლ ა რ უ ლ ი ბმა ეწოდება.

მიუხედავად იმისა, რომ კოვალენტური ბმისათვის საჭიროა ელექტრონული წყვილი, ცნობილია ისეთი შემთხვევები, როდესაც იგი ერთი ან სამი ელექტრონის მონაწილეობით ხორციელდება. მაგალითად, წყალბადის მოლეკულის $H^+$ იონი, რომელსაც მხოლოდ ერთი ელექტრონი აქვს. კოვალენტური ბმის წარმოქმნაში მონაწილე თითოეული ელექტრონი დროის გარკვეულ პერიოდში შესაკავშირებელი ატომების ბირთვებს შორის არსებულ სივრცეში იმყოფება. ისინი ორივე ატომის ბირთვებისაკენ მიიზიდებიან, რაც მათ ერთიან სისტემად აკავშირებს.

ქიმიური ბმის თეორიაში მიღებული აღნიშვნების შესაბამისად, ატომის გარე შრის ელექტრონები აღინიშნებიან წერტილებით, რომლებიც განლაგებულნი

არიან ელემენტის აღმნიშვნელი სიმბოლოს ირგვლივ. ამგვარად, მოლეკულების შედგენილობა კოვალენტური ბმით შემდეგნაირად წარმოგვიდგება:



კოვალენტური ბმის წარმოქმნის უნარით ხასიათდება ატომის მხოლოდ დაუწყვილებელი ელექტრონები. ამიტომ უმაღლესი ვალენტობის ნაერთის წარმოსაქმნელად ხშირად საჭიროა ატომის ენერგეტიკული აღგზნება, რაც მიიღწევა ელექტრონების გადასვლით უფრო მაღალ ქვედონეზე. მაგალითად, ნორმალურ მდგომარეობაში ნახშირბადის თავისუფალი ატომი $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ ელექტრონებს შეიცავს. ისეთი ნაერთების წარმოქმნის დროს, რომელშიც ნახშირბადი ოთხვალენტიანია, ატომის ერთ-ერთი 2s ელექტრონთაგანი ქვედონეზე გადადის, რის შედეგადაც ელექტრონების განაწილება 1s, 2s, $2p^3$ მდგომარეობას შეესაბამება და ამავე დროს ოთხი გაუწყვილებელი ელექტრონი არსებობს. ამ შემთხვევაში დახარჯული ენერგია შეიძლება ვალენტური კავშირების წარმოქმნით იქნეს კომპენსირებული.

თუ ნახშირბადის მოცემული ატომი ჯერადი (ორმაგი ან სამმაგი) ბმისაგან თავისუფალია, მაშინ ოთხი ვალენტური ელექტრონიდან (2s, $2p^3$) თითოეული მათგანი ურთიერთმოქმედი ატომის ელექტრონთან თითო ელექტრონულ წყვილს წარმოადგენს. ამასთანავე, ჰიბრიდიზაციის გამო ოთხივე ელექტრონი ტოლფასოვანი ხდება. ასეთ ბმას **σ ბმას** უწოდებენ.

**მოლეკულური ბმა** განპირობებულია ვან-დერ-ვაალსის ელექტროსტატიკური მოქმედების ძალებით, რომლებიც წარმოიქმნებიან ურთიერთპოლარულ მსხვილ მოლეკულებს შორის. მაგალითად, ყველა აირი (მათ შორის კეთილშობილი აირებიც) მაღალი წნევისა და დაბალი ტემპერატურის მეშვეობით შესაძლებელია მივიდეს მყარ მდგომარეობამდე. ამ დროს წარმოქმნილი კრისტალები შედგებიან მტკიცედ შეკავშირებული ატომებისაგან, ხოლო წარმოქმნილი ძალები 100 + 1000-ჯერ სუსტია, ვიდრე ქიმიურ ბმაში, ე. ი. მოლეკულებს შორის ბმის სიმტკიცე გაცილებით სუსტია, ვიდრე მოლეკულებს შიგნით ატომებს შორის.

**ლითონური ბმა** დამახასიათებელია ლითონებისა და არალითონებისათვის—ელექტროენის გამტარებისათვის, რომელთა გარე სავალენტო ელექტრონები სუსტად არიან დაკავებულნი ატომის ბირთვის მიერ. ამ შემთხვევაში კრისტალური გისოსის კვანძებში მოთავსებულია იონები (კათიონები), რომელთა შორის გადაადგილდებიან ელექტრონები. იონები კათიონებთან არიან მყისიერ დინამიკურ კავშირში. სხვანაირად რომ ვთქვათ, იონები მიიზიდებიან ერთად თავმოყრილი ელექტრონებით, რომელთაც მოძრაობის დიდი უნარი გააჩნიათ. სწორედ ამით აიხსნება ლითონების მაღალი ელექტროგამტარობა.

რეალურ კრისტალურ გისოსში ზემოთ განხილული კავშირები ცალ-ცალკე, სუფთა სახით პრაქტიკულად არ გვხვდება. ისინი ერთმანეთთან სხვადასხვა კომბინაციის სახით არსებობენ.

## § VI.2. Me—O ბმის ენერგია

ანიონებსა და კათიონებს შორის იონური ბმის სიმტკიცეზე მსჯელობენ, უპირველეს ყოვლისა, მათ შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების დონით. მყარ კრისტალებში იონებს შორის მოქმედი ძალები გაწონასწორებულია. დნობისას კრისტალური გისოსი ირღვევა და იონები, დამუხრუჭების ძალების დასუსტების გამო, სწყდებიან გისოსს, ე. ი. ხდება ამ ბაკანსკნელის დისოციაცია კათიონებად და ანიონებად, რომლებიც მიიზიდებენ ან განიზიდებენ ერთმანეთს.

იონებს შორის კავშირის სიმტკიცე დამოკიდებულია კრისტალური გისოსის ენერგიაზე, ე. ი. იმ მუშაობის სიდიდეზე, რომელიც საჭიროა დავხარჯოთ კრისტალური გისოსის დარღვევისა და მისი ნაწილების ერთმანეთისაგან დაცილებისათვის ისეთი დიდი მანძილით, რომ მათ შორის ურთიერთქმედება უგულებელყოფილ იქნეს.

ერთი წყვილი განსხვავებული $Z_a$ და $Z_c$ იონებისათვის, რომელთაც აქვთ $(+Z_a e)$ და $(-Z_c e)$ მუხტები (სადაც $e$ ელექტრონის მუხტია), მიზიდულობის ძალა გამოიანგარიშება კულონის კანონით

$$f_{მიზ} = -\frac{Z_a Z_c e^2}{r^2}. \qquad (VI.1)$$

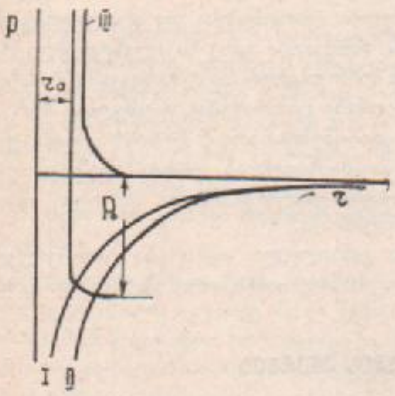
გარდა მიზიდულობის ძალებისა, იონებს შორის მოქმედებს აგრეთვე განზიდვის ძალები, რომლებიც არ აძლევენ ელექტრონულ ღრუბლებს ერთმანეთთან ძალზე მიახლოების საშუალებას. იონებს შორის $r$ მანძილის ზრდის პარალელურად განზიდვის ძალები კლებულობენ უფრო სწრაფად, ვიდრე მიზიდულობის ძალები

$$f_{განზ} = \frac{B}{r^{n+1}}. \qquad (VI.2)$$

როცა დადებითი იონი $A^+$ უახლოვდება უარყოფით $B^-$ იონს, მაშინ ამ უკანასკნელის ელექტრონები მიიზიდებიან $A^+$-კენ, ხოლო მათი პირთვები (ბირთვები) განიზიდებიან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება იონის დეფორმაცია, ან ეგრეთ წოდებული $B^-$ იონის პოლარიზაცია. ელექტროსტატიკური განზიდულობის ენერგია დიდი არაა და შეადგენს ელექტროსტატიკური მიზიდულობის დაახლოებით 10%-ს.

გარკვეულ $r_0$ მანძილზე მიზიდულობისა და განზიდულობის ძალები წონასწორდებიან. ამ დროს აღნიშნული ძალების ჯამი ერთი წყვილი იონებისათვის გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$f_0 = f_{მიზ} + f_{განზ} = -\frac{Z_a Z_c e^2}{r^2} + cN\frac{B}{r^{n+1}}. \qquad (VI.3)$$




ნახ. VI.3. ორი იონის პოტენციური ენერგიის მრუდი, როგორც ბირთვებს შორის მანძილის ფუნქცია:
I—იონების მიზიდულობის პოტენციალი;
II — პოლარიზაციით გაძლიერებული იონების მიზიდულობის პოტენციალი;
III — იონების განზიდულობის პოტენციალი.

1 მოლი ნივთიერებისათვის ძალთა ჯამი შეიძლება გამოვიანგარიშოთ $N$ რიცხვზე გამრავლებით

$$F = -aN\frac{Z_i^2 e^2}{r^2} + cN\frac{B}{r^{n+1}}, \qquad (VI.4)$$

სადაც $a$ და $c$ იონების ურთმანეთთან განლაგების კოეფიციენტებია.

მიზიდულობისა და განზიდულობის ძალების გრაფიკული გამოსახულება ნაჩვენებია VI-3 ნახაზზე. სადაც $r_0$ წარმოადგენს ორივე იონის ცენტრებს შორის მანძილს; $P_0$ იონებს შორის ენერგიათა სხვაობას, რომლებიც მოთავსებულია უსაზღვრო მანძილზე და შედგება იმავე იონებისაგან, რომლებიც იმყოფებიან ერთმანეთისაგან $r_0$ წონასწორულ მანძილზე.

ამგვარად, რამდენადაც მცირეა $r_0$ მანძილი იონებს შორის და რამდენადაც

მეტია მათი მუხტი, იმდენად მეტად მტკიცე უნდა იყოს იონებს შორის ქიმიური ბმა.

გისოსის ენერგიის ($U$) გამოთვლისას მიეიღოთ მხედველობაში, რომ იონები, რომლებიც $r_0$ მანძილით არიან დაშორებულნი ერთმანეთისაგან, სცილდებიან ერთიმეორეს უსასრულოდ.

კრისტალური გისოსის ენერგიის გამოსათვლელად ამჟამად არსებობს რამდენიმე განტოლება

$$U=\frac{Ne^2Z_aZ_b}{r_0}A\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad (VI.5)$$

სადაც $A$ კრისტალური გისოსის გეომეტრიაზე დამოკიდებული მუდმივაა, რომელსაც მ ა დ ე ლ უ ნ გ ი ს კ ო ნ ს ტ ა ნ ტ ა ეწოდება. მისი მნიშვნელობის გამოთვლა ხდება უსასრულო რიგის წეერების შეჯამებით, რაც დაკავშირებულია დიდ მათემატიკურ სირთულესთან. ამიტომ ამ განტოლების გამოყენება საერთოდ ძნელია.

1932 წ. მ. ბორნმა და ნ. მაიერმა მოგვცეს შედარებით დაზუსტებული ფორმულა, სადაც ელექტრონულ ღრუბლებს შორის კულონური განზიდვის ძალებს გარდა მხედველობაში მიიღებიან ვან-დერ-ვაალსის მიზიდულობის ძალები

$$U_0=N\left[\frac{Z_aZ_b}{r_0}A+\frac{c}{r_0^n}-B(r_0)-\frac{9}{4}h\nu_m\right]. \qquad (VI.6)$$

აქ ფრჩხილებში მოცემული პირველი წეერი გამოსახავს კულონის მიზიდულობის ძალას; მეორე—ვან-დერ-ვაალსის მიზიდულობის (დისპერსიული მიზიდულობის) ძალას; $c$ კონსტანტაა; $B(r_0)$ წარმოადგენს $\frac{b}{r^n}$ ტიპის რთულ უკსპონენციალურ გამოსახულებას; $\frac{9}{4}h\nu_m$ — გისოსის ნულოვანი ენერგიაა მისი რხევების $\nu_m$ მაქსიმალური სიხშირის დროს, რომელიც წარმოადგენს განზიდულობის ძალის ფუნქციას. მიუხედავად ამისა, ამ განტოლების მათემატიკური გამოთვლა მეტად რთულია, ამიტომ მისი გამოყენებაც დაკავშირებულია დიდ პრაქტიკულ სიძნელეებთან.

(VI. 5) განტოლების გამარტივების მიზნით ა. კაპუსტინსკიმ მოგვცა შემდეგი დამოკიდებულება

$$U=256{,}1\frac{\sum nZ_aZ_b}{r_a+r_b}. \qquad (VI.7)$$

ამ განტოლებაში $\sum n$ კრისტალის მოლეკულაში არსებული ატომების ჯამია. $r_a$ და $r_b$—კათიონისა და ანიონის იონური რადიუსები; $Z_a$ და $Z_b$ კათიონისა და ანიონის ვალენტობები.

ამ განტოლების ხმარებისას არაა საჭირო ისეთი რთული მათემატიკური სიდიდის ცოდნა, როგორიც არის მადელუნგის კონსტანტა. $U$-ს გამოსანგარიშებისათვის საკმარისია ცოდნა ანიონისა და კათიონის იონური რადიუსებისა, რომელიც ამჟამად ცნობილია თითქმის ყველა ელემენტისათვის. VII.4 ცხრილში მოყვანილია ზოგიერთი ელემენტის იონური რადიუსები ($r$) პოლინგის მიხედვით.

1943 წ. ა. კაპუსტინსკიმ მოგვცა (VI.5) გამოსახულების შედარებით დაზუსტებული განტოლება

$$U=287{,}2\sum n\frac{\eta_a\eta_b}{r_a+r_b}\left(1-\frac{0{,}345}{r_a+r_b}\right), \qquad (VI.8)$$

სადაც $\eta_a$ და $\eta_b$ იონების მუხტებია.

როგორც ცნობილია, ა. კაპუსტინსკის ეს განტოლება იძლევა შედარებით მაღალი სიზუსტის გაანგარიშების საშუალებას.

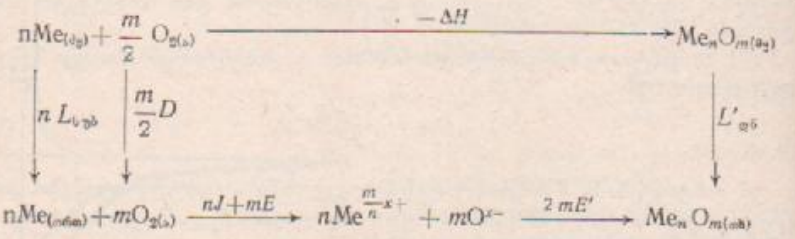
მ. ბორნმა და ფ. ჰაბერმა გისოსის ენერგიის გამოსაანგარიშებლად შემოგვთავაზეს თერმოქიმიური ციკლი, რომელიც დამყარებულია ექსპერიმენტული მონაცემების გამოყენებაზე და ჰაბერი—ბორნის ციკლი ეწოდება. აღნიშნულ ციკლში გისოსის ენერგია დამოკიდებულია ატომების ელექტროუარყოფითობის Me—O იონური ბმის წილის, თერმოქიმიურ და სპექტრულ სიდიდეებზე.

ცხრილი VI.4

იონური რადიუსები პოლინგის მიხედვით

| იონი | r, Å | იონი | r, Å | იონი | r, Å | იონი | r, Å | იონი | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H^-$ | 2,08 | $Mg^{2+}$ | 0,65 | $C^{4+}$ | 0,15 | $Ce^{4+}$ | 1,01 | $F^{7+}$ | 0,07 |
| $Li^+$ | 0,60 | $Ca^{2+}$ | 0,99 | $C^{4-}$ | 2,60 | $N^{5+}$ | 0,11 | $F^-$ | 1,36 |
| $Na^+$ | 0,95 | $Ba^{2+}$ | 1,35 | $Si^{4+}$ | 0,41 | $N^{3-}$ | 0,71 | $Cl^{7+}$ | 0,26 |
| $K^+$ | 1,38 | $B^{3+}$ | 0,20 | $Si^{4-}$ | 2,71 | $P^{5+}$ | 0,34 | $Cl^-$ | 1,81 |
| $Cu^+$ | 0,95 | $Al^{3+}$ | 0,50 | $Ti^{4+}$ | 0,68 | $P^{3-}$ | 2,12 | $Mn^{7+}$ | 0,46 |
| $Cu^{2}$ | 0,51 | $Mo^{6+}$ | 0,62 | $Ti^{3+}$ | 0,69 | $O^{6+}$ | 0,09 | $Mn^{4+}$ | 0,50 |
| | | $Mo^{4+}$ | 0,66 | $Ti^{2+}$ | 0,76** | $O^{2-}$ | 1,40 | $Mn^{3+}$ | 0,70* |
| | | $W^{4+}$ | 0,68** | $Zr^{4+}$ | 0,80 | $S^{6+}$ | 0,29 | $Mn^{2+}$ | 0,80 |
| | | | | $Co^{2+}$ | 0,72 | $S^{2-}$ | 1,84 | $Fe^{3+}$ | 0,67* |
| | | | | $Ni^{2+}$ | 0,69 | $Nb^{5+}$ | 0,70 | $Fe^{2+}$ | 0,75 |
| | | | | | | $Nb^{4+}$ | 0,67 | $Cr^{6+}$ | 0,52 |
| | | | | | | | | $Cr^{3+}$ | 0,64* |

* მონაცემები პოლიშმიტის მიხედვით;
** მონაცემები ორმონტის მიხედვით.




1 გრამ-ეკვივალენტ $Me_nO_m$-ზე მოდის გისოსის გარკვეული ენერგია, რომელიც გამოიანგარიშება განტოლებით

$$E' = \frac{1}{2m}\left[nJ + mE + nL_{\text{სუბ}} + \frac{m}{2}D + \Delta H - L'_{\text{გნ}}\right], \qquad \text{(VI.9)}$$

სადაც $J$ არის Me ატომის იონიზაციის ენერგია; $E$ ჟანგბადის ელექტრონთან ნათესაობა; $D$—ჟანგბადის მოლეკულის დისოციაციის ენერგია; $L'_{\text{გნ}}$—$Me_nO_m$—ღნობის სითბო; $L_{\text{სუბ}}$ — ლითონის სუბლიმაციის სითბო; $\Delta H$ — $Me_nO_m$-ის $Me_{(ტვ)}$ და $O_{2(ა)}$-ად დისოციაციის სითბო, ხოლო $x$—იონური კავშირის დამამყარებელი ჟანგბადის ატომის ელექტრონების რიცხვია;

მოყვანილი თერმოქიმიური ციკლის საშუალებით შესაძლოა გამოვიანგარიშოთ Me—χ ურთიერთქმედების ენერგია და ვიმსჯელოთ გამდნარი წიდებისა და ლითონებს შორის ურთიერთქმედებასა და ზოგიერთ ფიზიკურ თუ ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე.

## § VI.8. ატომების იონიზაციის ენერგია და ელექტრონთან ნათესაობა

როგორც ცნობილია, კათიონი წარმოიქმნება ატომის იონიზაციის შედეგად იონიზაციის პოტენციალი გვიჩვენებს ატომიდან ენერგიის მოცილებისა და იონის წარმოქმნისათვის აუცილებელი ენერგიის რაოდენობას და წარმოადგენს ატომში ელექტრონების ბმის მდგრადობის საზომს. უფრო ნაკლებს, ვგრეთ წოდებულ კრიტიკულ პოტენციალს, შეუძლია აღაგზნოს ატომი, მაგრამ არ გამოიწვიოს მისი იონიზაცია.

ყველაზე დაბალი იონიზაციის პოტენციალით ხასიათდება მენდელეევის სისტემის პერიოდების საწყისი ელემენტები (ტუტე ლითონები). მათი მნიშვნელობა იზრდება ცხრილის მარჯვენა მხარეზე გადაადგილებით, ე. ი. ყველაზე დიდი იონიზაციის პოტენციალი აქვს პერიოდის დამამთავრებელ ელემენტებს—აირებს.

ატომის იონიზაციის პროცესი შესაძლოა გამოვსახოთ შემდეგნაირად

$$\mathring{A} + J \rightarrow A^+ + e,$$

სადაც $\mathring{A}$ ნეიტრალური ატომია; $J$—იონიზაციის ენერგიის პოტენციალი; $A^+$—დადებითი იონი; $e$—ელექტრონი.

წყალბადის ატომს გარდა, ყველა ატომისათვის შესაძლოა შემდგომი იონიზაცია, ე. ი. ატომს ექნება იმდენი იონიზაციის პოტენციალი, რამდენი ელექტრონიც გააჩნია მას. VI.5 ცხრილში მოყვანილია ატომთა იონიზაციის პოტენციალების მნიშვნელობები (ელექტრონ-ვოლტებში).

ცხრილი VI.5

ატომების იონიზაციის პოტენციალი

| ატომის ნომერი | ელემენტი | იონიზაციის პოტენციალი, ვ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $J_1$ | $J_2$ | $J_3$ | $J_4$ | $J_5$ | $J_6$ |
| 1. | N | 13,595 | — | — | — | — | — |
| 3. | Li | 5,39 | 75,62 | 122,42 | — | — | — |
| 5. | B | 8,296 | 25,15 | 37,92 | 259,3 | — | — |
| 6. | C | 11,264 | 24,376 | 47,86 | 64,48 | 391,99 | — |
| 7. | N | 14,54 | 29,60 | 47,426 | 77,45 | 97,86 | 551,93 |
| 8. | O | 13,614 | 35,15 | 54,93 | 77,39 | 113,87 | 138,08 |
| 9. | F | 17,418 | 34,98 | 62,65 | 87,23 | 114,21 | 157,12 |
| 11. | Na | 5,138 | 47,29 | 71,8 | 98,88 | 138,6 | 172,4 |

ატომების იონიზაციისათვის, რომელთა პერიფერიული ელექტრონების რიცხვი სამს აღემატება, საჭიროა გარკვეული მუშაობის ჩატარება. ამით აიხსნება სწორედ ის ფაქტი, რომ ასეთი ატომები ჩვეულებრივ პირობებში იონებს არ წარმოქმნიან. მაგალითად, გოგირდს გააჩნია ექვსი პერიფერიული ელექტრონი. პირველის მოცილებისათვის (ატომიდან მოგლეჯისათვის) საჭიროა 10,357 ელექტროვოლტი, მეოთხესი—47,29 და მეექვსესი—88,0.

უარყოფითი იონის წარმოსაქმნელად ატომთან ელექტრონის მიერთებისათვის საჭიროა ენერგია, რომელიც ამ მიერთების დროს იხარჯება (ან გამოიყოფა):

$$\mathring{A} + e \rightarrow A^- + J_e,$$

სადაც $\mathring{A}$ არის ნეიტრალური ატომი; $e$— ელექტრონი; $A^-$—უარყოფითი იონი, $J_e$—ელექტრონთან ნათესაობა.

აღსანიშნავია, რომ ყველა უარყოფითი იონი გარე შრეზე შეიცავს რვა ელექტრონსა და გააჩნია ინერტული აირის ატომების კონფიგურაცია; $F^-$-ს აქვს Ne ატომის კონფიგურაცია; Cl—Ar ატომისა და ა. შ. ამიტომ ჰალოგენიდების ატომები ხასიათდება ელექტრონთან დიდი ნათესაობით ~70—85 კკალ (ГОСТ 9867—61 თანახმად, 1 კკალ=$4{,}2 \cdot 10^3$ ჯოულს).

ექსპერიმენტებით დამტკიცებულია, რომ ჟანგბადის ატომთან ელექტრონების შეერთების ენერგია შეადგენს: პირველი ელექტრონისათვის $O + e \rightarrow O^-$ (—2,37) ელექტროვოლტს, ხოლო მეორისათვის $O + 2e \rightarrow O^{2-}$ (—7, 2).

VI. 6 ცხრილში მოყვანილია ატომების ელექტრონებთან ნათესაობის (პირველი ელექტრონებისათვის $J^1_e$) მაჩვენებლები.

ცხრილი VI.6

ატომების ელექტრონებთან ნათესაობა

| ატომის ნომერი | ელემენტი | ელექტრონთან ნათესაობა | |
|---|---|---|---|
| | | ევ | კკალ (კილოჯოული) |
| 1. | H | 0,747 | 17,22(72,4) |
| 7. | N | 0,05 | 1,154(48,4) |
| 8. | O | 1,47 | 34,1(143) |
| 9. | F | 3,58 | 82,5(346) |
| 15. | P | 0,77 | 17,8(74,5) |
| 16. | S | 2,07 | 47,8(200) |
| 17. | Cl | 3,86 | 89(374) |

უნდა ვიგულისხმოთ, რომ ატომთან ელექტრონის მიერთება დაკავშირებულია შეუვსებელი დონეების არსებობასთან, რაც არაა დამახასიათებელი ყველა ატომისათვის. რამდენადაც მეტია ელექტრონთან ნათესაობა, იმდენად იოლად იერთებს მას ატომი. ლითონების ელექტრონთან ნათესაობა ნულის ტოლია, რადგან ლითონების ატომებს არა აქვთ უნარი მიიერთონ ელექტრონები. მეტალოიდების ატომებს იმდენად მეტი ნათესაობა აქვს ელექტრონთან, რამდენადაც ისინი ახლოს არიან ინერტულ აირთან პერიოდულ სისტემაში. ამგვარად, პერიოდის ზრდასთან ერთად მცირდება ატომების მიერ ელექტრონების გაცემის უნარი, ე. ი. მეღავნდება ლითონური თვისებები.

ცნობილია, რომ ჟანგბადის იონს $O^{2-}$ თავისუფალ მდგომარეობაში, ისევე როგორც სხვა მრავალმუხტიან ატომურ ანიონებს, არსებობა არ შეუძლიათ. ჰაბერი—ბორნის ციკლით Me—ჯ ურთიერთქმედების ენერგიის გამოთვლისათვის საჭიროა ელემენტების, ძირითადად $O_2$, $F_2$ და $Cl_2$-ის დისოციაციის ენერგიის სიდიდის ცოდნა (ცხრ. VI.7).

ცხრილი VI.7

ზოგიერთი ნივთიერების ატომების დისოციაციის ენერგია (D კკალ/მოლი)
0 °K ($D_0$)-ზე და 298°K ($D_{298}$) ტემპერატურებზე

| დისოციაციის ენერგია | $H_2$ | $N_2$ | $O_2$ | $F_2$ | $Cl_2$ | $S_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $D^0$ | 103,3 | 225,0 | 117,97 | 37,0 | 57,10 | 98,5 |
| $D_{298}$ | 104,2 | 225,96 | 119,12 | 38,0 | 57,9 | 99,8 |

შესაბამისი თერმოქიმიური და სპექტრული მონაცემების გამოყენებით შესაძლოა ჰაბერი—ბორნის სქემით გამოვიანგარიშოთ 1 გრამ-ეკვივალენტზე მოსული $Me—O$ ურთიერთქმედების ენერგია (გისოსის ენერგია).

VI.8 ცხრილში მოყვანილია მონაცემები ზოგიერთი ჟანგეულის დისოციაციისა და $Me—O$ ურთიერთქმედების ენერგიის შესახებ.

ცხრილი VI.8

დისოციაციისა და Me—O ურთიერთქმედების ენერგია

| ჟანგეული | ლითონის ვალენტობა | ჟანგეულის დისოციაციის ენერგია, კკალ/გ-ატომ- | საკოორდინაციო რიცხვი | Me—O ურთიერთქმედების ენერგია |
|---|---|---|---|---|
| $B_2O_3$ | 3 | 356 | 3—4 | 119—89 |
| $SiO_2$ | 4 | 424 | 4 | 106 |
| $Al_2O_3$ | 3 | 402—3317 | 4 | 101—79 |
| $P_2O_5$ | 5 | 442 | 4 | 111—88 |
| $V_2O_5$ | 5 | 449 | 4 | 112—90 |
| $ZrO_2$ | 4 | 485 | 6—8 | 81—61 |
| $ThO_2$ | 4 | 435 | 6 | 73 |
| $MgO$ | 2 | 222 | 6 | 37 |
| $Li_2O$ | 1 | 144 | 4 | 36 |
| $BeO$ | 2 | 260 | 8 | 33 |
| $CaO$ | 2 | 257 | 8 | 32 |
| $Na_2O$ | 1 | 120 | 6 | 20 |
| $K_2O$ | 1 | 115 | 9 | 13 |
| $CsO$ | 2 | 114 | 12 | 10 |

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ყველაზე მტკიცედ არიან ჟანგეულებთან შეკავშირებული $B$, Si, P და V ატომები. ამ ელემენტების ჟანგეულები ძირითადად მინისმაგვარნი არიან და თხევად მდგომარეობაში წარმოქმნიან მდგრად და მკვრივ კომპლექსებს, რომლებიც ერთიანდებიან რთულ მოცულობით დაჯგუფებად. ასეთი რთული დაჯგუფების წარმოქმნა ზრდის ხსნარების სიბლანტეს და ამუხრუჭებს კრისტალიზაციის პროცესს გამყარების პერიოდში.

კათიონებისა და ანიონების ბმის მდგრადობის შეფასებისათვის ვ. სემენჩენკომ წამოაყენა განზოგადებული მომენტების დაპირისპირების ჰიპოთეზა, რომელიც გამოისახება იონის მუხტის ფარდობით მის რადიუსთან

$$m = \frac{eZ}{r}, \qquad (VI.10)$$

სადაც $e$—ელექტრონის მუხტია; $eZ$—იონის მუხტი; $r$—იონის ეფექტური რადიუსი. VI.9 ცხრილში მოტანილია ზოგიერთი იონის ეფექტური რადიუსებისა და გამოანგარიშებული განზოგადებული მომენტების მნიშვნელობანი.

ცხრილი VI.5

იონის ეფექტური რადიუსები და განზოგადებული მომენტების მნიშვნელობანი

| იონი | იონის რადიუსი, Å | განზოგადებული მომენტი $m \cdot 10^{10}$, ელ. სტატ. ერთ./სმ | იონი | იონის რადიუსი, Å | განზოგადებული მომენტი $m \cdot 10^{10}$, ელ. სტატ. ერთ./სმ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Si^{4+}$ | 0,41 | 47 | $Fe^{2+}$ | 0,83 | 11,6 |
| $Ti^{4+}$ | 0,65 | 29,6 | $Fe^{3+}$ | 0,67 | 21,5 |
| $Ti^{3+}$ | 0,69 | 20,8 | $O^{2-}$ | 1,32 | 7,3 |
| $Al^{3+}$ | 0,57 | 25,2 | $F^{-}$ | 1,33 | 3,6 |
| $Zr^{4+}$ | 0,82 | 23,4 | $S^{2-}$ | 1,74 | 5,6 |
| $Mn^{3+}$ | 0,70 | 20,6 | $P^{3-}$ | 2,12 | 6,8 |
| $Mn^{2+}$ | 0,91 | 10,6 | $PO^{3-}$ | 2,76 | 5,2 |
| $Mg^{2+}$ | 0,75 | 12,8 | $SiO_4^{4-}$ | 2,79 | 6,9 |
| $Ca^{2+}$ | 1,01 | 9,5 | $Si_2O_7^{6-}$ | 4,5 | 6,4 |
| $Na^{+}$ | 0,98 | 4,9 | $Si_3O_9^{6-}$ | 5,5 | 5,2 |
| $K^{+}$ | 1,33 | 3,6 | | | |

როგორც ცხრილიდან ჩანს, განზოგადებული მომენტის შედარებით დიდი მნიშვნელობით ხასიათდებიან $Si^{4+}$, $Ti^{4+}$, $Al^{3+}$, $Mn^{3+}$, $Fe^{3+}$ და $Zr^{4+}$ იონები, რომელთაც გააჩნიათ დიდი მუხტი და მცირე რადიუსი. ამ კათიონების კავშირი $O^{2-}$ იონთან უნდა იყოს გაცილებით უფრო მდგრადი, ვიდრე სხვა კათიონებისა. კომპლექსურ ანიონებს დიდ რადიუსზე გააჩნიათ საგრძნობლად მცირე მუხტი და შესაბამისად განზოგადებული მომენტების შედარებით მცირე მნიშვნელობანი, რაც მოწმობს რთული კომპლექსური ანიონების კათიონებთან სუსტ კავშირს.

თხევად წიდებში კათიონები და ანიონები ძლიერი ძალების ველებით, ე. ი. განზოგადებული მომენტების დიდი მნიშვნელობით, ერთმანეთს მძლავრად იზიდავენ, ხოლო სუსტი ძალთა ველების მქონე იონები გამოიდევნებიან პერიფერიებზე. ამის შედეგად თხევად წიდებში წარმოიქმნება მიკრო არაერთგვაროვნება. გამოდევნილი იონები ადსორბირდებიან ჭსნარის ზედაპირზე და ძირითად მასაში მყოფ იონებთან სუსტი ბმის გამო დაბლა სწევენ ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდეს.

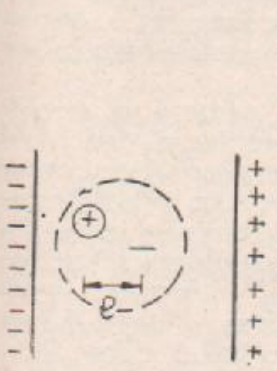
## § VI.4. მოლეკულების, ატომებისა და იონების პოლარიზაცია

ნივთიერების ატომები, მოლეკულები ან იონები გარეშე ელექტრული ველის გავლენით განიცდიან გარკვეულ ცვლილებებს, რაც პოლარიზაციის სახით არის ცნობილი. ამ შემთხვევაში ელექტრონები გადაადგილდება ატომგულის მიმართ (*ელექტრონული პოლარიზაცია*), ან ატომები გადაადგილდება მოლეკულების მიმართ (*ატომური პოლარიზაცია*), ან და სივრცეში პოლარული მოლეკულები ორიენტირებულად განლაგდება (*ორიენტაციული პოლარიზაცია*). ელექტრული და ატომური პოლარიზაციების ერთობლიობას, რის შედეგადაც მოლეკულები განიცდიან დეფორმაციას, *დეფორმაციული პოლარიზაცია* ეწოდება.

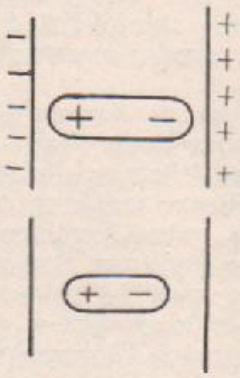
მოცემული მოლეკულების, ატომების ან იონების პოლარიზაციის დამახასიათებელ სიდიდეს *პოლარიზებადობა* ეწოდება, რომელიც დეფორმა-

ციის უნარის დამახასიათებელი სიდიდის შეფარდებაა გარე არის დაძაბულობის ერთეულ თან.

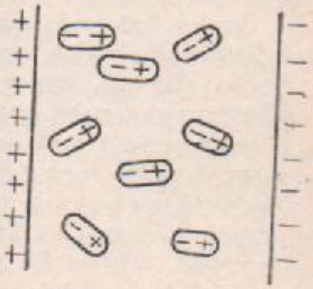
გარე ელექტრული არის მოქმედებით ელექტრონულ პოლარიზაციას ადგილი აქვს ნებისმიერ ატომში, მოლეკულაში ან იონში. მაგალითისათვის VI.4 ნახაზზე მოცემულია უმარტივესი წყალბადის ატომის პოლარიზაცია ელექტრული ველის მოქმედებით. როგორც ვხედავთ, მუდმივი ელექტრული ველის ზეგავლენით წყალბადის ელექტრონი გადაადგილდება, შესაბამისად დაძაბულობისა, და ატომგულიდან *l* მანძილით დაშორებული ცენტრის ირგვლივ ბრუნავს, რაც იწვევს ატომის პოლარიზაციას. რამდენადაც მეტია გარე ელექტრული ველის დაძაბულობა, იმდენად მეტია პოლარიზაცია. ანალოგიურ სურათს ადგილი აქვს უფრო რთულ ატომებშიც.



ნახ. VI.4. წყალბადის ატომის პოლარიზაცია მუდმივ ელექტრულ ველში.



ნახ. VI.5. მოლეკულების ატომური პოლარიზაცია მუდმივ ელექტრულ ველში.



ნახ. VI.6. ორიენტაციული პოლარიზაცია მუდმივ ელექტრულ ველში.

მოლეკულებში ან რთულ იონებში შესაძლებელია ატომების პოლარიზაცია. მაგალითისათვის VI. 5 ნახაზზე მოტანილია სხვადასხვა მუხტების მქონე ატომისაგან შემდგარი მოლეკულის პოლარიზაცია. როგორც ვხედავთ, გარე ელექტრული არის მოქმედებით ატომები გადაადგილდებიან მუხტის საწინააღმდეგო მიმართულებით, რომელსაც, როგორც ზეით აღვნიშნეთ, ატომური პოლარიზაცია ეწოდება.

თუ მოლეკულები პოლარულია, მაშინ მასში ადგილი აქვს მოლეკულების ორიენტაციულ პოლარიზაციას, რაც იმაში მდგომარეობს, რომ ისინი ურთიერთსაწინააღმდეგო მუხტებით მოწესრიგებულად განლაგდებიან სივრცეში (ნახ. VI.6). ტემპერატურის ზრდა იწვევს მოლეკულების სივრცეში უწესრიგოდ მოძრაობასა და განლაგებას, რაც ამცირებს ორიენტაციულ პოლარიზაციას. ორიენტაციული პოლარიზაცია იმდენად მეტია, რამდენადაც ძლიერია მოლეკულების პოლარობა.

მსგავს პოლარიზაციას ადგილი აქვს აგრეთვე ორი იონის ურთიერთქმედების დროსაც, როდესაც ერთი რომელიმე იონის მუხტებით აღგზნებული ელექტრული არეების მოქმედებით ადგილი აქვს მათ გარკვეულ დეფორმაციას. იონის მაპოლარიზებელი გავლენა იმდენად მეტია, რამდენადაც მეტია მისი მუხტის სიდიდე და ნაკლებია იონის რადიუსი, ე. ი. მეტი პოლარიზაციის უნარით ხასიათდებიან ის იონები, რომელთა ელექტრონები ატომგულთან უფრო სუსტად არიან დაკავშირებულნი.

# თხევად არეში და ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე მოვლენები

## § VIII.1. თავისუფალი ზედაპირული ენერგია

სითხეში ყოველი მოლეკულა გარშემორტყმულია სხვა მოლეკულებით და თითოეული მათგანისაკენ მიიზიდება მოლეკულური ძალების მოქმედების სფეროში $r$ რადიუსზე.

მოლეკულა ყოველი მიმართულებით საშუალოდ ერთნაირი ძალით მიიზიდება და მოქმედი მიზიდულობის ყველა ძალის ტოლქმედი ნულის ტოლია. ამდენად, ამ შემთხვევაში მოლეკულის გადაადგილებით სითხეში რაიმე მუშაობა არ სრულდება.

სითხის ზედაპირზე განლაგებული მოლეკულები განიცდიან იმ ძალების მოქმედებას, რომლებიც ზედაპირიდან სითხის შიგნით, სიღრმისაკენ არიან მიმართულნი. ამგვარად, სითხის ზედაპირულ ფენაზე განლაგებული მოლეკულების მიზიდულობის ძალების ტოლქმედი არ არის ნულის ტოლი. თუ სითხე ესაზღვრება სიცარიელეს ან რაიმე აირს, რომლის მოლეკულებს შედარებით სუსტად მიიზიდავენ სითხის მოლეკულები, ვიდრე თვით იზიდავენ ერთმანეთს, მიზიდულობის ტოლქმედი ძალა მიმართულია სითხის სიღრმისაკენ. რომ მოლეკულა სითხის სიღრმიდან მოხვდეს მის ზედაპირზე (ორთქლთან, აირთან, სითხესთან ან მყარ სხეულთან), საჭიროა მან გადალახოს მიზიდულობის ძალის ტოლქმედი ძალა, ე. ი. დაიხარჯოს კოგეზიური წნევის საწინააღმდეგო მუშაობა. როგორც ვხედავთ, თითქოს სითხეს ირგვლივ აკრავს ხისტი აპკი, რომელიც ცდილობს მის შეკუმშვას. აქედან გამომდინარე, სითხის ზედაპირზე განლაგებულ მოლეკულებს გააჩნიათ პოტენციური ენერგიის გარკვეული სიჭარბე, რომლის ზრდას შესაბამისად უნდა გამოეწვია მათი კინეტიკური ენერგიის შემცირება იმავე სიდიდით. მაგრამ სინამდვილეში კინეტიკური ენერგია მოლეკულის გადასვლისას ზედაპირზე არ იცვლება, რაც აიხსნება იმით, რომ ერთმანეთთან დაჯახების დროს მოლეკულებს შორის ენერგია ტოლად ნაწილდება.

სითხის სიღრმიდან ზედაპირისაკენ გადაადგილებისას მოლეკულების კინეტიკური ენერგიის დაკარგვა ნაწილობრივ კომპენსირდება ყველა მოლეკულის საერთო ენერგიის ხარჯზე, ამიტომ ცალკეული მოლეკულის საშუალო კინეტიკური ენერგია მცირდება, რაც იწვევს სითხის ტემპერატურის დაცემას.

პირიქით, აირის, ორთქლის ან ზედაპირული ფენებიდან სითხის შიგა ფენებში გადასვლისას მოლეკულების პოტენციური ენერგია ეცემა, ხოლო საერთოდ ყველა მოლეკულის კინეტიკური ენერგია იზრდება, რაც იწვევს სითხის მთელი მასის ტემპერატურის ზრდას.

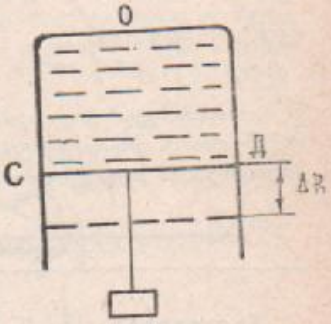
სითხის ზედაპირული ფენის მოლეკულების ჭარბ ენერგიას ზ ე დ ა პ ი რ უ ლ ი ე ნ ე რ გ ი ა ეწოდება. სითხის ზედაპირის ზრდას თან ახლავს ზედაპირული ენერგიის მატება და სითხის გაცივება, ზედაპირის შემცირებას კი, პირიქით, ზედაპირული ენერგიის შემცირება და სითხის გახურება მოსდევს. ცდების საფუძველზე დადგენილია, რომ სითხე ყოველთვის ისწრაფის მის მიერ დაკავებული მოცულობის ზედაპირის მინიმალური შემცირებისაკენ. ასეთ პირობას აკმაყოფილებს სფერული ფორმა. სითხისა და აირის გამყოფ ზედაპირ-

ზე მოქმედებენ ძალები, რომლებიც მიმართულია ზედაპირის შემცირებისაკენ. ამ პროცესს ეწოდება ზედაპირული დაჭიმულობა ($\sigma$). სხვანაირად, ზედაპირული დაჭიმულობა არის ძალა, ენერგია, რომელიც მოდის სიგრძის ან ზედაპირის ერთეულზე, და გამოისახება ჯოული/მ². უფრო მოსახერხებელია ზედაპირული დაჭიმულობა გამოვსახოთ 100-ჯერ ნაკლები სიდიდით მილი ჯოული/მ² (ტოლი 1 ერგი/სმ²; ზოგჯერ ხმარობენ სხვა განზომილებასაც, მაგალითად, ნიუტონ/მ ან მილი ნიუტონი/მ).

თუ გარკვეული რაოდენობის სითხეს შევიტანთ მეორე ისეთ სითხეში, რომელიც პირველ სითხეს არ შეერევა, და მათ თანაბარი კუთრი წონა გააჩნიათ, მაშინ შეტანილი სითხე ზედაპირული დაჭიმულობის გავლენით სფეროს ფორმას მიიღებს. რამდენადაც ნაკლებია აღებული სითხის რაოდენობა, იმდენად მკეთრად მკლავდება აღნიშნული ეფექტი.

საილუსტრაციოდ დავაყენოთ შემდეგი ცდა. წყლის ზედაპირზე მოვათავსოთ ბოლოებშეკრული ძაფი (ნახ.VII.1). შევეხოთ ძაფის მარყუჟის შუაგულ არეს საპნის ნაჭრით. ძაფი მყისვე მიიღებს რგოლის ფორმას, რადგანაც ძაფის ყოველ $\Delta l$ ელემენტზე მოქმედებს ერთნაირი ძალები, რომლებიც შესაძლებელია განვიხილოთ, როგორც ორი $f_1$ და $f_2$ ძალის სხვაობა. ამათგან ერთი მოქმედებს $\Delta l$ ელემენტზე, სუფთა წყლისაკენ, მეორე — საპნიანი წყლისაკენ. თუ $\Delta l$ სიგრძის ელემენტზე, რომელიც მოთავსებულია სითხის ზედაპირის სიბრტყეზე, მოქმედებს მისი ნორმალის მიმართ ზედაპირული დაჭიმულობის ძალა $f$, მიმართული სითხის ზედაპირის მხების მიმართულებით, მაშინ $\alpha = f/\Delta l$ სიდიდეს ეწოდება ზ ე დ ა პ ი რ უ ლ ი დ ა ჭ ი მ უ ლ ო ბ ი ს კ ო ე ფ ი ც ი ე ნ ტ ი. ამრიგად, ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტი არის ზედაპირული დაჭიმულობის ძალა, შეფარდებული ზედაპირის სიგრძის ერთეულთან.

ნახ. VII.1. ზედაპირული დაჭიმულობის ძალების მოქმედება ბოლოებით შეკრულ ძაფზე.




ნახ. VII.2. ზედაპირული ძალის მოქმედების სქემა.

ავიღოთ მავთულის ჩარჩო გადანაჭდით (როგორც ეს VII. 2 ნახაზზეა მოცემული), რომელსაც შეუძლია გადაადგილება ვერტიკალურ სიბრტყეში, თუ ჩარჩოზე უმოძრაოდ დავამაგრებთ გადანაჭდს, ჩავყოფთ საპნიან წყალში და ამოვიღებთ, მაშინ ჩარჩოზე გადაჭიმული იქნება საპნიანი აფსკი. თუ ჩარჩოს გადანაჭდს თავისუფლად მივამაგრებთ და ვერტიკალურად ჩავუშვებთ სითხეში, მაშინ გადანაჭდი დაიწყებს მოძრაობას ზევით ან ქვევით იმისდაკვალად, ჭარბობს ზედაპირული დაჭიმულობის ძალა, რომელიც გადანაჭდს აჭაჩავს ზევით, თუ გადანაჭდისა და მასზე ჩამოკიდებული ტვირთის ძალა, რომელიც მიმართულია ქვევით. პირველ შემთხვევაში ზედაპირული აფსკი შემცირდება, ხოლო

მეორეში — გაიზრდება. შესაძლოა ისეთი შემთხვევაც, როცა წონის ძალა გაწონასწორებული იქნება ზედაპირული დაჭიმულობის ძალასთან; მაშინ აფსკიც იქნება წონასწორულ მდგომარეობაში. დავუშვათ, აფსკი გავჭიმეთ $\Delta h$ მანძილით, რისთვისაც გადავლახეთ $f$ ძალა, რომელიც ცდილობს შეამციროს მისი ზედაპირი, მაშინ შესრულებული მუშაობა იქნება

$$\Delta A = f.\Delta h.$$

იზოთერმული პროცესის დროს სისტემაზე შესრულებული მუშაობა $A$ ტოლი იქნება სისტემის თავისუფალი ენერგიის $F$-ის ნამატისა: $A = \Delta F$. ამგვარად,

$$\Delta F = f.\Delta h. \qquad \text{(VII.1)}$$

რადგანაც ამ შემთხვევაში ენერგიის ნამატი განპირობებულია აფსკის ზედაპირის ფართობის ზრდით, ამ დამატებით თავისუფალ ენერგიას $\Delta F$-ს ეწოდება წარმოქმნილი აფსკის თავისუფალი ზედაპირული ენერგია. განვსაზღვროთ ზედაპირის ნამატი აფსკის ორივე მხარეს მისი გაჭიმვის შემთხვევაში:

$$\Delta S = 2l\Delta h, \qquad \text{(VII.2)}$$

სადაც $l$ გადანაჭდის სიგრძეა. გავყოთ (VII.1) განტოლების მარცხენა ნაწილი $\Delta S$-ზე, ხოლო მარჯვენა — მის ტოლ სიდიდეზე $2l\Delta h$. მივიღებთ $\frac{\Delta F}{\Delta S} = \frac{f}{2l}$.

აქ $\frac{\Delta F}{\Delta S}$, არის აფსკის **ხვედრითი თავისუფალი ზედაპირული ენერგია**. ე. ი. ერთეული ზედაპირის თავისუფალი ენერგია, რომელიც აღინიშნება $\sigma$-ით, ხოლო $\frac{f}{2l} = \alpha$ ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტია. ამგვარად,

$$\sigma = \alpha, \qquad \text{(VII.3)}$$

ე. ი. სითხის ხვედრითი თავისუფალი ზედაპირული ენერგია ტოლია ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტისა. VII.1 ცხრილში მოცემულია ზოგიერთ თხევად ნივთიერებათა ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტები.

ცხრილი VII.1

**ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტები**

| ნივთიერება | $t$, °C | $\sigma \times 10^3$, ნიუტონი/მ | ნივთიერება | $t$, °C | $\sigma \times 10^3$, ნიუტონი/მ |
|---|---|---|---|---|---|
| თხევადი ჰელიუმი | —270 | 0,22 | ბისმუტი | 600 | 350 |
| თხევადი წყალბადი | —253 | 2,13 | პლატინა | 1760 | 1600 |
| თხევადი აზოტი | —198 | 8,5 | წყალი | 15 | 72,5 |
| თხევადი ქლორი | —72 | 34 | გვრცბლისწყალი | 20 | 465 |
| თუჯი | 1300 | 880 | ბენზოლი | 17,5 | 29,5 |
| ტყვია | 335 | 450 | ეთერი | 20 | 16,5 |

სითხისა და მისი ორთქლის გამყოფ ზედაპირზე იმყოფება გარდამავალი ფენა. თხევადი ფაზიდან აიროვან ფაზაში გადასვლის დროს ნივთიერებათა სიმკვრივე თანდათან ეცემა და უშუალოდ გამყოფ ზედაპირზე სიმკვრივის დაქვეითება წარმოიებს ნახტომისებურად, ხოლო შემდეგ ეცემა გაჯერებული ორთქლის სიმკვრივემდე (მოცემულ ტემპერატურაზე). ამ ფენის სისქე $h$ ზედაპირული და-

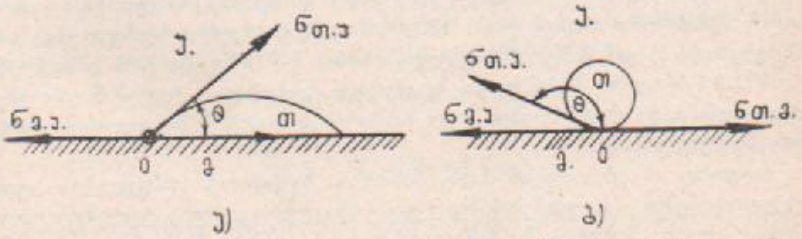
ჰიმოლობის კოეფიციენტსა და კოგეზიური ძალების მოქმედების მოლეკულურ $x$ რადიუსთან დაკავშირებულია ვან-დერ-ვაალსის მიახლოებითი განტოლებით

$$h = \frac{x^2}{\sigma} \cdot \frac{a}{M^2} (\rho_s - \rho_o)^2,$$

სადაც $x^2$ წარმოადგენს კოგეზიური ძალების ქმედების მოლეკულური რადიუსის კვადრატს; $a$ — ვან-დერ-ვაალსის მდგომარეობის განტოლებაში ატრაქციონული მუდმივა; $M^2$ — მოლეკულური წონა; $\rho_s$ — ხსნარის სიმკვრივე; $\rho_o$ — გაჯერებული ორთქლის სიმკვრივე. ტემპერატურის აწევა ნივთიერებათა გაფართოებასა და მოლეკულების ურთიერთმიზიდულობას ძალების შესუსტებას იწვევს როგორც ნივთიერებათა შიგნით, ასევე ზედაპირულ ფენაშიც, ე. ი. ტემპერატურის აწევასთან ერთად ზედაპირული დაჭიმულობა მცირდება. რამდენადაც ტემპერატურის აწევისას ზედაპირული დაჭიმულობი სულ ფიციენტი ეცემა, იმდენად $h$ იზრდება და კრიტიკულ ტემპერატურაზე ($\sigma = 0$) ხდება უსასრულობის ტოლი. ორთქლის გარდამავალი ფენის სისქე თითქმის მიახლოებით სითხის გარდამავალი ფენის ტოლია.

## § VII.2. დასველების მოვლენა სითხეებსა და ხსნარებში

განვიხილოთ მყარი სხეულის გლუვ ზედაპირზე მოთავსებული ხსნარის სითხის წვეთი (ნახ. VII.3). წონასწორობის დროს შესაძლებელია ორი შემთხვევა: ა) სითხე კარგად ასველებს მყარი სხეულის ზედაპირს და განიღერება მასზე, და ბ) სითხე ცუდად ასველებს მყარი სხეულის ზედაპირს და შეკუმშული წვეთის ფორმით რჩება. სამ ფაზას შორის მოთავსებული ხსნარის ნაწილაკზე მოქმედებს ფაზათა შორის დაჭიმულობის სამი ძალა: აირი — მყარი სხეული ($\sigma_{ვ.ს}$), თხევადი — მყარი ($\sigma_{ს.ვ}$) და თხევადი — აირი ($\sigma_{ს.ვ}$). თუ გავავლებთ მხებს ხსნარის ზედაპირის მიმართ სამივე ფაზის შეხების წერტილზე, მხებსა და მყარი სხეულის ზედაპირს შორის მივიღებთ $\Theta$ კუთხეს — ათვლილს თხევადი ფაზის მხრიდან. ამ კუთხეს ეწოდება დასველების ან ზღვრული კუთხე




ნახ. VII.3. სამი ფაზის საზღვარზე მყოფი ხსნარის წვეთის ნაწილაკზე მოქმედი ფაზათა შორის დაჭიმულობის ძალების სქემა.

ვიპოვოთ ამ კუთხის მნიშვნელობა და მისი დამოკიდებულება შემხებ ნივთიერებათა ბუნებასთან. დავუშვათ, გვაქვს შემთხვევა, რომელიც გამოსახულია VII.3,ა ნახაზზე. მყარი სხეულის ზედაპირზე მდებარე წვეთის წონასწორობის პირობა გამოისახება ნეიმანის განტოლებით

$$\sigma_{ვ.ს} = \sigma_{ს.ვ} + \sigma_{ს.ვ} \cos\Theta, \qquad \text{(VII.4)}$$

სადაც $\Theta$ ზღვრული ანუ დასველების კუთხეა, რომელიც ტოლია

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{ვ.ს} - \sigma_{ს.ვ}}{\sigma_{ს.ვ}}. \qquad \text{(VII.5)}$$

თუ მყარი სხეულის ზედაპირზე მოთავსებული წვეთის წონასწორობა ჯერ არ დამყარებულა, მაშინ (VII.4) განტოლება არ დასრულდება და შესაძლებელია შემდეგი შემთხვევები:

1. თუ მოცემული კუთხის დროს

$$\sigma_{g.s} > \sigma_{w.g} + \sigma_{w.s} \cos\Theta, \tag{VII.6}$$

მაშინ წვეთი განიღვრება მყარ ზედაპირზე. თუ $\sigma_{g.s}$ იმდენად დიდია შედარებით $\sigma_{w.g}$ და $\sigma_{w.s}$-სთან, რომ $\Theta=0$, მაშინ

$$\sigma_{g.s} > \sigma_{w.g} + \sigma_{w.s}. \tag{VII.7}$$

ამ შემთხვევაში წვეთი ასველებს ზედაპირს და მასზე წარმოქმნის სითხის თხელ აფსკს. ამ დროს საქმე გვაქვს სრულ დასველებასთან. მისი პირობა გამოისახება (ნახ. VII.3,ა)

$$\sigma_{g.s} - \sigma_{w.g} - \sigma_{w.s} > 0. \tag{VII.8}$$

2. თუ მოცემულია $\Theta$ სიდიდე და ადგილი აქვს პირობას

$$\sigma_{g.s} < \sigma_{w.g} + \sigma_{w.s} \cos\Theta, \tag{VII.9}$$

მაშინ წვეთი მოგროვდება ზედაპირის შუაგულში და კუთხე $\Theta$ გაიზრდება, ხოლო $\cos\Theta$, გაიელის რა ნულს $\Theta=90°$-ზე, იღებს უარყოფით მნიშვნელობებს, $\Theta=180°$-ზე $\cos\Theta=-1$ და წვეთი იღებს სფერულ ფორმას. ამ შემთხვევაში გვაქვს სრული დაუსველებლობის მოვლენა (მაგალითად, ვერცხლის-წყლის წვეთი მინაზე). რადგანაც ამ შემთხვევაში $\cos\Theta=-1$. სრული დაუსველებლობის პირობა გამოისახება შემდეგი უტოლობით:

$$\text{ან} \quad \begin{matrix} \sigma_{g.s} < \sigma_{g.w} - \sigma_{w.s} \\ \sigma_{g.s} - \sigma_{g.w} + \sigma_{w.s} < 0. \end{matrix} \tag{VII.10}$$

აქედან გამომდინარე, წონასწორული ღრეული კუთხის (დასველების კუთხის) კოსინუსი წარმოადგენს დასველების საზომს. რადგანაც $\Theta$ კუთხემ შესაძლოა მიიღოს ნებისმიერი მნიშვნელობა 180°-დან 0°-მდე, სხეულის დასველება განისაზღვრება (+1)-დან (სრული დაუსველებლობა) (—1)-მდე (სრული დასველება).

VII.2 ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ტუტე და ტუტემიწაფითონების ფტორიდებისა და ქლორიდების მიერ ნახშირის ზედაპირის დასველების კუთხეების მნიშვნელობანი.

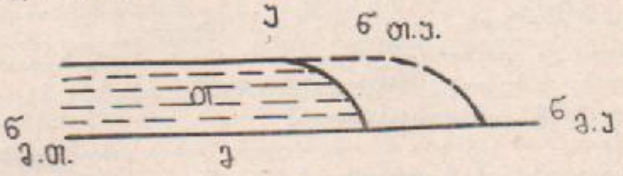
როგორც ამ ცხრილიდან ჩანს, ნახშირის ზედაპირის დასველების კუთხე ტუტელითონების ჰალოგენების მიერ უფრო ნაკლებია, ვიდრე ტუტემიწაფითონებისა. პირველ შემთხვევაში ნაწილაკებშორისი კაშირი ნაკლებია, ვიდრე მეორეში, ამიტომ მათი ზედაპირული დაჭიმულობაც ნაკლებია.

ცხრილი VII.2

**გამდნარი მარილებით მაერზე ნახშირის დასველების კუთხის მნიშვნელობანი**

| მარილი | $t$,°C | $\Theta$, გრადუსი | მარილი | $t$,°C | $\Theta$, გრადუსი |
|---|---|---|---|---|---|
| LiF | 1050 | 134 | NaCl | 850 | 78 |
| NaF | 1050 | 74 | KCl | 800 | 28 |
| KF | 1050 | 49 | $CaCl_2$ | 850 | 119 |
| $Na_3AlF_6$ | 1000 | 134 | $BaCl_2$ | 1000 | 116 |

ისინი კარგად ასველებენ მყარ ზედაპირს. გარდა ამისა, როგორც აღნიშნული იყო, დასველება დამოკიდებულია აგრეთვე იმ დაჭიმულობაზე, რომელიც არსებობს მყარი სხეულის აირთან ამ სითხესთან შეხების საზღვარზე ფაზათა შორის. რამდენადაც მეტია მყარი სხეულის ზედაპირული ენერგია ($\sigma_{в.т}$), იმდენად ნაკლებია ფაზათა შორის დაჭიმულობა ($\sigma_{в.ш}$) და სითხე მით უფრო მაგრად ეკვრის მყარი სხეულის ზედაპირს. დასველებაზე დიდ გავლენას ახდენს ტემპერატურა: მისი ზრდა იწვევს $\sigma_{в.ш}$-ის შემცირებას უფრო მეტად, ვიდრე $\sigma_{в.т}$, რის შედეგადაც დასველება იზრდება.




ნახ. VII.4. სითხის ფენის მოძრაობა მყარი სხეულის ზედაპირზე და მასზე მოქმედი ძალები.

დავუშვათ, რომ სითხის თხელი ფენა (ნახ. VII.4) იღვრება მყარი სხეულის (მ) ზედაპირზე, რომელიც იმყოფება რაღაც გარემოში (ა), ხოლო სითხის მიერ დაკავებული ფართობი იზრდება $\Delta S$-ით. ამ შემთხვევაში სრულდება პირობა:

1. ზედაპირის ფართობი, რომლითაც მყარი სხეული ეხება აირს (ა), მცირდება $\Delta S$-ით, რის გამოც სისტემის ზედაპირული ენერგია მცირდება $\sigma_{в.а}\Delta S$ სიდიდით;

2. ზედაპირის ფართობი, რომლითაც სითხე (თ) ეხება აირს (ა), იზრდება $\Delta S$-ით, რის შედეგადაც სისტემის ზედაპირული ენერგია იზრდება $\sigma_{ш.а}\cdot\Delta S$-ით.

3. სითხისა (თ) და მყარი სხეულის (მ) გამყოფი ზედაპირის ფართობი იზრდება $\Delta S$-ით, რის შედეგადაც სისტემის ზედაპირული ენერგია იზრდება $\sigma_{ш.т}\cdot\Delta S$.

ამგვარად, მყარი სხეულის ზედაპირზე (მ) სითხის ფენის (თ) განლერისას, ზედაპირული ენერგიის საერთო ცვლილება ასე გამოისახება

$$\Delta W_s=(-\sigma_{в.а}+\sigma_{в.ш}+\sigma_{ш.а})\cdot\Delta S,$$

საიდანაც

$$\frac{\Delta W_s}{\Delta S}=-\sigma_{в.а}+\sigma_{в.ш}+\sigma_{ш.а}. \qquad (VII.11)$$

თუ ამ ტოლობას დავუპირისპირებთ სრული დასველების პირობას (VII.7), მაშინ

$$-\sigma_{в.а}+\sigma_{в.ш}+\sigma_{ш.а}<0.$$

როგორც ვხედავთ, (VII.7) განტოლების მარცხენა ნაწილი წარმოადგენს სითხის განწლისას ზედაპირული ენერგიის შემცირებას. აქედან გამომდინარე, განწლის პირობა შესაძლებელია ჩამოვაყალიბოთ შემდეგნაირად: სითხე განიცდება და ასველებს სხეულს, თუ ამ დროს სისტემის თავისუფალი ზედაპირული ენერგია მცირდება. ამგვარად, სითხეებისაგან სხეულების დასველების საზომად შეიძლება მივიღოთ ზედაპირული ენერგიის კლების სიდიდე, რომელიც თან ახლავს თხევადი და მყარი სხეულების გამყოფი ზედაპირის დადგენას, ე. ი. რამდენადაც მეტია სისტემის ზედაპირული ენერგიის შემცირება, იმდენად მეტია დასველება.

## § VII.3. ადჰეზია და კოჰეზია. განდინების მოვლენა

თუ ორ შეურევად სითხეს, ან სითხესა და მყარ სხეულს, ან ორ მყარ სხეულს მჭიდროდ შევახებთ ერთმანეთს, მაშინ მოლეკულათშორისი მიზიდულობის ძალების ზეგავლენით ისინი შეკავშირდებიან — მიეკვრებიან ერთმანეთს და მათი განცალკევებისათვის საჭირო იქნება გარკვეული მუშაობა. სხვადასხვა სხეულების ასეთ შეკავშირებას **ადჰეზია** ეწოდება. მაშასადამე, **ადჰეზია არის გამყოფ ზედაპირზე განსხვავებულ ფაზათა ურთიერთმიზიდულობა. სხეულისშიგა ფენების ურთიერთმიზიდულობას კი კოჰეზია** ეწოდება.

ადჰეზიისა და კოჰეზიის სიმტკიცის საზომს წარმოადგენს ზედაპირის ერთეულ ფართობზე ის მუშაობა, რომელიც უნდა შესრულდეს ორი შეკავშირებული სხეულის (ფაზების) განცალკევებისათვის.

დავუშვათ, რომ საჭიროა ორი შეურევადი სითხის განცალკევება, რომლებიც ეხებიან ერთმანეთს $S$ ფართობით. მაშინ წარმოიქმნება ორი ზედაპირი $\sigma_{გ,ა} \cdot S$ და $\sigma_{მ,ა} \cdot S$ ზედაპირული ენერგიებით. ამ დროს ზედაპირი ენერგიით $\sigma_{გ,მ} S$ ქრება. ამგვარად, ადჰეზიის მუშაობა იქნება

$$W_ა = \sigma_{გ,ა} + \sigma_{მ,ა} - \sigma_{გ,მ}. \qquad \text{(VII.12)}$$

ეს დამოკიდებულება არის დიუპრეს განტოლება, საიდანაც გამომდინარეობს, რომ ორი ახალი ზედაპირის წარმოქმნისას ფაზათშორისი ზედაპირი ქრება და სისტემის ენერგია იზრდება $W_ა$ სიდიდით. თუ ამ განტოლებაში ჩავსვამთ ნეიმანის ფორმულიდან სხვაობას

$$\sigma_{გ,ა} - \sigma_{გ,მ} = \sigma_{მ,ა} \cos\Theta,$$

მიეღებთ ადჰეზიის საბოლოო გამოსახულებას, რომელიც ცნობილია დიუპრეუნჯის განტოლებად

$$W_ა = \sigma_{მ,ა} (1 + \cos\Theta), \qquad \text{(VII.13)}$$

რომელიც გამოსადეგია თხევადი და მყარი ფაზების ურთიერთქმედების შემთხვევაში (ნახ. VII.4). ამ განტოლებაში გამოირიცხულია მყარი სხეულის ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდე.

თუ ადჰეზიის სიდიდე აჭარბებს ხსნარის ატომებს (მოლეკულებს ან ნაწილაკებს) შორის ურთიერთქმედების ძალების სიდიდეს, მაშინ ასეთი ორი ფაზის განცალკევებისას ახალი ზედაპირების წარმოქმნა მიმდინარეობს არა ძველი — ფაზათშორისი გამყოფი ზედაპირის გაქრობით, არამედ სითხის ან ხსნარის სვეტის ორ ნაწილად გაყოფის შედეგად. ამ შემთხვევაში სრულდება ეგრეთ წოდებული **კოჰეზიის მუშაობა**, რომელიც ნივთიერების ორმაგი ზედაპირული დაჭიმულობის ტოლია

$$W_კ = 2\sigma_{მ,ა}. \qquad \text{(VII.14)}$$

შეჭიდულობის პირობების გამოსარკვევად იყენებენ განდინების კოეფიციენტს $W_გ$, რომელიც წარმოადგენს სიდიდეების სხვაობას:

$$W_გ = W_ა - W_კ. \qquad \text{(VII.15)}$$

$W_ა$, $W_კ$ და $W_გ$ სიდიდეების ურთიერთდაპირისპირებით შესაძლოა ვიმსჯელოთ იმის შესახებ, თუ სითხის ან ხსნარის ნაწილაკები რა ძალით მიიზიდებიან იმავე ფაზაში არსებული იდენტური მოლეკულებისაკენ, ერთი მხრივ, და მყარი სხეულის ზედაპირის ნაწილაკებისაკენ, მეორე მხრივ.

განდინება შესაძლებელია განვსაზღვროთ ექსპერიმენტულად — იმ ფართობის მიხედვით, რომელიც უკავია მყარი სხეულის ზედაპირზე განდინებულ

წვეთის. განდინების სიჩქარე დიდად არის დამოკიდებული როგორც სითხის სიბლანტეზე, ასევე მის თხევად დენადობაზედაც.

თუ (VII.12) და (VII.14) განტოლებებიდან ბოლო განტოლებაში ჩავსვამთ $W_1$ და $W_2$ მნიშვნელობებს, მივიღებთ:

$$W_2 = \sigma_{2,1} - (\sigma_{m,1} + \sigma_{2,m}), \tag{VII.16}$$

ან

$$W_2 = \sigma_{m,1} (\cos\Theta - 1). \tag{VII.17}$$

ხსნარის წვეთის განდინებას მყარი სხეულის ზედაპირზე ხელს უშლის ხახუნის ძალა, რომელიც მოქმედებს პერიმეტრის გასწვრივ. ამ შემთხვევაში ხსნარის ზედაპირზე განდინების ძალა განისაზღვრება ფორმულით:

$$F = \sigma_{2,1} - \sigma_{s,m} - \sigma_{m,1} \cdot \cos\Theta - f, \tag{VII.18}$$

სადაც $f$ განღერის პროცესში ხსნარის წვეთის პერიმეტრის გასწვრივ მოქმედი ხახუნის ძალაა.

ამგვარად, წვეთის მყარ ზედაპირზე განღერის პირობაა უტოლობა $F>0$. წვეთის მყარ ზედაპირთან შეხებისას ზღვრული კუთხე $\Theta>90^\circ$-ზე, $\cos\Theta<0$ და განღერა მიმდინარეობს $F$ ძალის მოქმედებით, რომლის სიდიდეც ნულზე მეტია. $F$ ძალა თანდათან კლებულობს და განღერის შეჩერებისთანავე ხდება ნულის ტოლი.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის საფუძველზე მყარი ზედაპირის დასველების პროცესის თვითნებური მიმდინარეობა შესაძლებელია იმ შემთხვევაში, თუ დაცული იქნება პირობა

$$\sigma_{2,1} \geq \sigma_{2,m} + \sigma_{m,1}, \tag{VII.19}$$

ე. ი. თუ დასველება მიმდინარეობს სისტემის თავისუფალი ენერგიის კლებით, ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ ხსნარი ან სითხე უკეთესად ასველებს მყარ ზედაპირს შემდეგ პირობებში: ა) როცა ნაკლებია აირთან შეხების საზღვარზე ხსნარის ზედაპირული ენერგია $\sigma_{m,1}$; ბ) როცა ნაკლებია მყარი და თხევადი ზედაპირების გამყოფ საზღვარზე ზედაპირული ენერგია $\sigma_{2,m}$; გ) როცა მეტია მყარი სხეულის აირთან შეხების საზღვარზე თავისუფალი ზედაპირული ენერგია $\sigma_2$.

ამგვარად, მყარი ზედაპირის დასველების ან მასზე წვეთის განღერის სიდიდე იმდენად მეტია, რამდენადაც ახლოა ერთმანეთთან მყარი სხეულის ზედაპირისა და ხსნარის მოლეკულური ბუნება. ხსნარის წვეთის განღერის პირობას შეეფარდება სისტემის თავისუფალი ენერგიის $\Delta W$ ყველაზე დიდი მნიშვნელობა

$$-\Delta W = -\sigma_{m,1}(S'_{m,1} - S_{m,1}) - (\sigma_{2,1} - \sigma_{m,2}) \cdot \Delta S_{2,1}, \tag{VII.20}$$

სადაც $S'_{m,1}$ და $S_{m,1}$ წვეთის თავისუფალი ზედაპირის ფართობია მყარი სხეულის ზედაპირზე განღერამდე და შემდეგ ($S'_{m,1} - S_{m,1} = \Delta S_{m,1}$); $\Delta S_{2,1}$ — მყარი სხეულის სითხისაგან დაუსველებელი ზედაპირის ფართობის ცვლილება ($\Delta S_{2,1} < 0$).

(VII.4) და (VII.20) განტოლებებიდან მივიღებთ

$$-\Delta W = -\sigma_{m,1} \cdot \Delta S_{m,1} - \sigma_{m,1} \cdot \cos\Theta \cdot \Delta S_{2,1} \tag{VII.21}$$

შესაძლოა ჩაითვალოს, რომ $-\Delta S_{2,1} = \Delta S_{m,1} = \Delta S$. მაშინ (VII.21) განტოლება მიიღებს სახეს:

$$-\Delta W = -\Delta S \cdot \sigma_{m,1} (1 - \cos\Theta), \tag{VII.22}$$

ან

$$-\frac{\Delta W}{\Delta S} = -(1 - \cos\Theta) \cdot \sigma_{m,1}. \tag{VII.23}$$

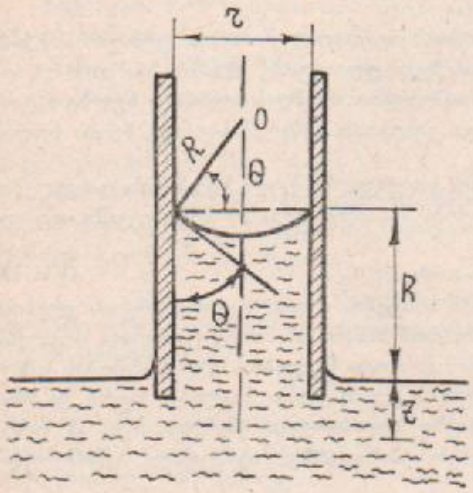
თუ ჩავსვამთ (VII.5) განტოლებიდან $\cos\Theta$ გამოსახულებას, მივიღებთ:

$$-\frac{\Delta W}{\Delta S}=(\sigma_{g.s}-\sigma_{g.w})-\sigma_{w.s}. \qquad \text{(VII.24)}$$

ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ სისტემის თავისუფალი ენერგიის კლება იმდენად მეტია, რამდენადაც ნაკლებია $\sigma_{g.w}$ და $\sigma_{w.s}$ მნიშვნელობანი.

## § VII.4. კაპილარული მოვლენები

ცნობილია, რომ სითხის დონე კაპილარულ მილში მაღალია, ვიდრე ფართო მილში, ხოლო არასველდებადი სითხისა, პირიქით. ეს მოვლენა შესაძლებელია აიხსნას, თუ მხედველობაში მივიღებთ მენისკის ფორმასა და მოლეკულური წნევის დამოკიდებულებას ხსნარის ზედაპირის სიმრუდეზე.




ნახ. VII.5. კაპილარული მილის კედლების სითხით დასველება.

$Z$ სიმაღლეზე წნევა სითხის ბრტყელი ზედაპირის ქვეშ (ნახ. VII. 5) აკმაყოფილებს ტოლობას

$$p+\rho gZ+P, \qquad \text{(VII.25)}$$

სადაც $p$ ატმოსფერული წნევაა; $\rho g Z$ — ჰიდროსტატიკური წნევა; $P$—მოლეკულური წნევა ხსნარის ბრტყელი ზედაპირის ქვეშ. მრგვალ კაპილარში იმავე სიღრმეზე გვექნება წნევა

$$p+\rho q(z+h)+\frac{2\sigma}{R}+P, \qquad \text{(VII.26)}$$

სადაც $R$ რადიუსია ჩაღუნული ზედაპირისა, რომელიც თავისი ფორმის მიხედვით სფეროს ზედაპირად განიხილება. წონასწორობის დროს (VII.25) და (VII.26) განტოლებები ერთმანეთის ტოლი უნდა იყოს. აქედან

$$\rho gh=\frac{2\sigma}{R}. \qquad \text{(VII.27)}$$

VII.5 ნახაზზე ვხედავთ, რომ მილში სითხის ზედაპირის სიმრუდის რადიუსი $R$ ემთხვევა მილის რადიუს $r$-ს და მისი გამოსახვა შეიძლება ზღვრული კუთხით $\Theta$

$$R=\frac{r}{\cos\Theta}. \qquad \text{(VII.28)}$$

(VII.27) განტოლების (VII.28)-ში ჩასმით გვექნება

$$\rho gh=\frac{2\sigma}{r}\cdot\cos\Theta;$$

აქედან

$$h=\frac{2\sigma}{\rho g r}\cdot\cos\Theta. \qquad \text{(VII. 29)}$$

თუ ზღვრული კუთხე ძალზე მცირეა, მაშინ ეს ბოლო ფორმულა მარტივდება და ღებულობს შემდეგ სახეს

$$h=\frac{2\sigma}{\rho g r}. \qquad \text{(VII.30)}$$

ამრიგად, კაპილარულ მილში სითხის აწევის სიმაღლე იმდენად მეტია, რამდენადაც მეტია ზედაპირული დაჭიმულობის კოეფიციენტი და ნაკლებია მილის რადიუსი. თუ სითხე არ ასველებს მილის კედლებს, მაშინ ზღვრული კუთხე მეტია 90°-ზე და მენისკი ამოზნექილია. ამ შემთხვევაში სითხის დონე კაპილარულ მილში იქნება უფრო დაბლა, ვიდრე მსხვილ მილში (ან ჭურჭელში).

კაპილარულ მილში სითხის აწევის ან დაწევის კანონები დაადგინა ქიურენმა XVIII საუკუნეში, ხოლო კაპილარული მოვლენების თეორია რუსეთში განავითარეს ა. დავიდოვმა და ი. გრომეკამ.

## § VII.5. თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის როლი ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობაში

თავისთავად რომ წარიმართოს იზოთერმული ფიზიკურ-ქიმიური პროცესი, საჭიროა სისტემის იზობარული პოტენციალი საწყის მდგომარეობაში (I) იყოს მეტი, ვიდრე ბოლოში (II), ე. ი. $Z_I > Z_{II}$.

აღვნიშნოთ $Z_{ჯა}$-ით სისტემის იზობარული პოტენციალი იზოთერმული ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის ბოლო მდგომარეობაში იმ შემთხვევისათვის, როცა ქიმიურ რეაქციას არ ახლავს სისტემაში ახალი გამყოფი ზედაპირების წარმოქმნა.

თუ ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს გამყოფი ზედაპირების წარმოქმნით (ახალი ფაზის ჩასახვა ან არსებულ ფაზებს შორის გამყოფი ზედაპირის ზრდა), მაშინ სისტემის იზობარული პოტენციალი ბოლო მდგომარეობაში (II) იქნება $Z_{ჯა}$-ზე მეტი თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის ტოლი სიდიდით:

$$Z_{II}=Z_{ჯა}+Z_{ზედ}.$$

ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობის შესაძლებლობის პირობას პირველ შემთხვევაში (რეაქცია მიმდინარეობს გამყოფი ზედაპირის წარმოქმნის გარეშე) წარმოადგენს

$$Z_I > Z_{ჯა},$$

ან

$$Z_{ჯა}-Z_I<0, \qquad \text{(VII.31)}$$

ან

$$\Delta Z<0,$$

სადაც $\Delta Z$ იზობარული პოტენციალის ცვლილებაა ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის დროს.

მეორე შემთხვევაში (რეაქცია მიმდინარეობს გამყოფი ზედაპირის წარმოქმნით) აღნიშნული რეაქციების პირობა იქნება

$$Z_I > Z_{ჯა}+Z_{ზედ},$$

ან

$$Z_{\text{ფს}} - Z_{\text{ს}} < -Z_{\text{ჯამ}},$$

ან

$$\Delta Z < -Z_{\text{ჯამ}}. \qquad \text{(VII.32)}$$

მივიღოთ მხედველობაში, რომ

$$\Delta Z = 4{,}574\, T \lg \frac{x_0}{K},$$

სადაც $x_0$ მორეაგირე ნივთიერებათა ფაქტიური კონცენტრაციაა.

რეაქციის მიმდინარეობის შესაძლებლობის პირობა შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად:

I შემთხვევისათვის

$$4{,}574\, T \lg \frac{x_0}{K} < 0,$$

საიდანაც

$$\frac{x_0}{K} < 1; \qquad \text{(VII.33)}$$

II შემთხვევისათვის

$$4{,}574\, T \lg \frac{x_0}{K} < -Z_{\text{ჯამ}},$$

საიდანაც

$$\frac{x_0}{K} < 10^{-\frac{Z_{\text{ჯამ}}}{4{,}574\, T}}. \qquad \text{(VII.34)}$$

$Z_{\text{ჯამ}}$-ს, ისევე როგორც $\Delta Z$, მიაკუთვნებენ მორეაგირე ნივთიერებათა გარკვეულ რაოდენობას. მაგალითად, რეაქციისათვის

$$2[O] + [Si] = (SiO_2)$$

წონასწორობის მუდმივა გამოისახება

$$K = \frac{a_{(SiO_2)}}{[\%\,O]^2 \cdot [Si]}$$

და

$$\Delta Z = 4{,}574\, T \lg \frac{x_0}{K},$$

რომელიც მოდის ორ გრამ-ატომ ჟანგბადზე, გრამ-ატომ ან გრამ-მოლეკულა კაჟბადზე. $Z_{\text{ჯამ}}$ ასევე გამოისახება კალორიების იმ რიცხვით, რომელიც მოდის ორ გრამ-ატომ ჟანგბადზე, გრამ-ატომ კაჟბადზე ან გრამ მოლეკულა ჟანგბადზე.

ამგვარად, ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობა გამყოფი ზედაპირის წარმოქმნის გარეშე შეუძლებელი ხდება, თუნდაც ძალზე მცირე ნებისმიერი განსხვავების შემთხვევაში ფაქტიური კონცენტრაციების — $x_0$-ის წონასწორობის $K$ კონსტანტასთან შეფარდებისას. ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობა გამყოფი ზედაპირების წარმოქმნით შესაძლებელია, ოღონდ იმ პირობით, რომ $x_0$-ის მნიშვნელობა იქნება ნაკლები $K \cdot 10^{-\frac{Z_{\text{ჯამ}}}{4{,}574\, T}}$ სიდიდეზე, რომელსაც გააჩნია წონასწო-

რობის მუდმივაზე ნაკლები მნიშვნელობა, ე. ი. რეაქციის მიმდინარეობა მხოლოდ სისტემის გარკვეული „გადაჯერების“ დროს არის შესაძლებელი. გადაჯერების ხარისხი შეიძლება დახასიათდეს $\frac{K}{x_0}$-ის სიდიდით, ანუ რეაქციის მიმდინარეობისათვის აუცილებელი პირობის გადაჯერების ხარისხი $\frac{K}{x_0} = 10^{\frac{Z_{\text{ზედ}}}{-4.5747}}$ განისაზღვრება თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის სიდიდით, რომელიც ეთანადება ერთეულ მორეაგირე ნივთიერებაზე მოსულ წარმოქმნილ გამყოფ ზედაპირს. რამდენადაც მეტია ერთეულ მორეაგირე ნივთიერებაზე მოსული წარმოქმნილი ახალი ზედაპირის თავისუფალი ზედაპირული ენერგია, იმდენად მეტია საჭირო გადაჯერების ხარისხი.

რამდენადაც მეტია ახლად ჩასახული ანუ უკვე არსებული ფაზის ზომები, რომელშიაც გადადიან რეაქციის პროდუქტები, იმდენად ნაკლებია თავისუფალი ზედაპირული ენერგია, რომელიც ახლავს მორეაგირე ნივთიერების ერთეულზე მოსულ წარმოქმნილ ზედაპირს.

ვაჩვენოთ, რომ რეაქციით წარმოქმნილი პროდუქტისათვის

$$Z_{\text{ზედ}} = \beta \cdot \sigma \cdot g^{\frac{1}{3}}, \qquad \text{(VII.35)}$$

სადაც $g$ არის ფაზაში მოლეკულების საერთო რიცხვი, რომელშიც გადადის რეაქციის პროდუქტები.

$\beta$ — კოეფიციენტი, რომლის რიცხვითი მნიშვნელობაც დამოკიდებულია მოლეკულურ წონაზე $M$, სიმკვრივისა $\rho$ და ფაზის გეომეტრიულ ფორმაზე, რომელშიც გადადის რეაქციის პროდუქტები, მაგალითად, სფეროს მსგავსი ფორმის მქონე ფაზისათვის იქნება

$$\beta = \left(\frac{36\, N_0\, \pi\, M^2}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{3}},$$

სადაც $N_0$ ავოგადროს რიცხვია.

აქედან გამომდინარე, პომოგენური ლითონის აბაზანის მოცულობაში რეაქციის მიმდინარეობისათვის საჭიროა აბაზანის საგრძნობი გადაჯერება მორეაგირე ნივთიერებების კომპონენტებით.

თუ რეაქციები მიმდინარეობენ ლითონ-წიდის გამყოფ ზედაპირზე, მაშინ $Z_{\text{ზედ}}$ მნიშვნელობა ნულის ტოლია, რადგანაც ამ შემთხვევაში ფაზა, რომელშიც გადადიან რეაქციის პროდუქტები, შეიცავს უამრავ მოლეკულას ($g \to \infty$). ამიტომ ლითონ-წიდის გამყოფ ზედაპირზე რეაქციის მიმდინარეობისათვის არ არის საჭირო მორეაგირე კომპონენტებით ლითონის გადაჯერება. რეაქციები მიმდინარეობენ კონცენტრაციებისა და წონასწორობის კონსტანტას ფაქტიური შეფარდების ნებისმიერი, ყველაზე უმცირესი განსხვავების შემთხვევაშიაც.

## § VII.6. ადსორბციული მოვლენები თხევად და მყარ ზედაპირზე

ადსორბცია ეწოდება პეტეროგენული სისტემის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ნებისმიერი კომპონენტის კონცენტრაციის თავისთავად ცვლილებას. ეს პროცესი შესაძლოა მიმდინარეობდეს მყარი სხეულისა და აირის, მყარი სხეულისა და ხსნარის (ან სითხის) და ხსნარისა და აირის გამყოფ ზედაპირებზე. ნივთიე-

რებას, რომლის ზედაპირზეც მიმდინარეობს ადსორბცია, ეწოდება **ადსორბენტი**, ხოლო ფაზის მოცულობიდან შთანთქმულ ნივთიერებას — **ადსორბატი**. რამდენადაც მეტადაა განვითარებული ადსორბენტის ზედაპირი, იმდენად მეტი ადსორბატი შთაინთქმება ფაზის მოცულობიდან.

თუ ფაზის გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარეობს მოლეკულების ადსორბცია, მაშინ ასეთ პროცესს ეწოდება **მოლეკულური ადსორბცია**, რომლის ანალოგიურად შესაძლოა არსებობდეს **იონური ადსორბცია**.

ადსორბციას, რომელიც გამოწვეულია მოლეკულათშორისი მიზიდულობით, ეწოდება **ფიზიკური**. ადსორბციას, — გამოწვეულს იმ ძალებით, რომლებიც განსაზღვრავენ ატომების ურთიერთქმედებას ქიმიური რეაქციის დროს, ეწოდება **ქიმიური ადსორბცია** ან **ჰემოსორბცია**. უპირველეს ყოვლისა განვიხილოთ ადსორბცია თხევად ზედაპირებზე.

ცნობილია, რომ ნივთიერების ხსნარებში გახსნა იწვევს ზედაპირული დაჭიმულობის ცვლილებას.

იმ ნივთიერებებს, რომლებიც დაბლა სწევენ ხსნარების ზედაპირულ დაჭიმულობას, ეწოდებათ **ზედაპირულ-აქტიური ნივთიერებანი**. ისინი ადსორბირდებიან ზედაპირული ფენებით, ე. ი. დიდი კონცენტრაციები უმთავრესად თავს იყრის ხსნარის ზედაპირულ ფენაში.

ხსნარების ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირება გამოწვეულია იმით, რომ გახსნილი მოლეკულების მიზიდულობა გამხსნელის მოლეკულებთან ნაკლებია, ვიდრე უკანასკნელების ურთიერთმიზიდულობა. ამის გამო გახსნილი ნივთიერების მოლეკულები გამოიდევნებიან მოცულობიდან ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, ე. ი. წარმოებს მათი ადსორბცია ხსნარიდან, რაც იწვევს თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის ანუ ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებას. ხსნარში, ზედაპირულ-აქტიურ ნივთიერებათა კონცენტრაციის გაზრდით ადსორბციული ფენა მკვრივდება, რის შედეგადაც ეცემა ზედაპირული დაჭიმულობა.

ნივთიერებას, რომელიც იწვევს ხსნარის ზედაპირული დაჭიმულობის ზრდას, ეწოდება **ინაქტიური ნივთიერება**. იგი ზედაპირულ ფენებში გაცილებით მცირეა, ვიდრე ხსნარის მოცულობაში, რის შედეგადაც უმნიშვნელოდ მოქმედებს ზედაპირულ დაჭიმულობაზე, და ეწოდება **უარყოფითი ადსორბცია**.

ადსორბციასა და ზედაპირულ დაჭიმულობას შორის რაოდენობრივი კავშირი გამოისახება ჰიბსის განტოლებით

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \qquad \text{(VII.36)}$$

სადაც $\Gamma$ არის ხსნარის 1 სმ² ზედაპირზე ადსორბირებულ ნივთიერებათა ჭარბი კონცენტრაცია (მოლი/სმ²);

$c$ — ხსნარის მოცულობითი კონცენტრაცია (მოლი/სმ³);

$R$ — აირის უნივერსალური მუდმივა, ტოლი $8{,}31 \cdot 10^{-7}$ (ერგი/გრად. მოლი);

$T$ — აბსოლუტური ტემპერატურა, $^0K$;

$d\sigma / dc$ — კონცენტრაციის ცვლილებით გამოწვეული ზედაპირული დაჭიმულობის ცვლილება, ან გახსნილი ნივთიერების ზედაპირული აქტივობა მოცემულ ტემპერატურაზე.

ჰიბსის განტოლება გამოიყვანება შემდეგნაირად. დაეუშვათ თხეველი ნივთიერების ზედაპირის თავზე მოთავსებულია ორი განყოფილება, რომელშიც იმყოფება სითხეში გაუხსნელი აიროვანი ნივთიერება. ამასთან, მარცხენა ჭურჭელში მას აქვს $c$ კონცენტრაცია, ხოლო მარჯვენაში — $(c+\Delta c)$. მათ ზედაპირზე აფსკის მოძრაობა იწვევს ორივე განყოფილების ხსნარის ზედაპირის ცვლილებას. გადავადგილოთ აფსკი ისე, რომ მარჯვენა განყოფილების ზედაპირის ერთი სმ² გადავიდეს მარცხენაში. ამ შემთხვევაში მოხდება მარცხენა განყოფილებიდან $\Gamma$ მოლი აირის ადსორბცია ახლად წარმოქმნილ ზედაპირზე, ხოლო მარჯვენა განყოფილებაში აღგილი ექნება აირის დესორბციას (ადსორბციის შებრუნებულ პროცესს), მაშინ

$$\Gamma RT \ln \frac{c+\Delta c}{c} = \Gamma RT \ln\left(1+\frac{\Delta c}{c}\right) = \Gamma RT \frac{\Delta c}{c}. \qquad \text{(VII.37)}$$

მთლიანად სისტემა მუშაობს, როგორც ტუმბო. ამ დროს აირის კონცენტრაცია იზრდება.

აფსკის გადაადგილებისას დაიხარჯა $d\sigma$ მუშაობა, რომელიც ტოლია

$$d\sigma = -\Gamma RT \frac{\Delta c}{c},$$

ან

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \qquad \text{(VII.38)}$$

თუ ზედაპირული დაჭიმულობა მცირდება ნივთიერების კონცენტრაციის ზრდით, მაშინ $\frac{d\sigma}{dc}$ უარყოფითი სიდიდე იქნება, ხოლო გახსნილი ნივთიერების ჭარბი კონცენტრაცია ზედაპირულ ფენაში მოგვცემს დადებით სიდიდეს, ე. ი. გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაცია ზედაპირულ ფენაში მეტია, ვიდრე ხსნარში.

როცა ხსნარის ზედაპირული დაჭიმულობა კონცენტრაციის ზრდით მატულობს, გახსნილი ნივთიერების ზედაპირული აქტივობა $\frac{d\sigma}{dc}$ დადებითია, ხოლო $\Gamma$ სიდიდე უარყოფითი, ე. ი. გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაცია ზედაპირულ ფენაში ნაკლებია, ვიდრე თვით ხსნარში, რაც უარყოფითი ადსორბციის დამახასიათებელია. VII.6 ნახაზზე მოცემულია გრაფიკი, რომელიც ასახავს ზედაპირული დაჭიმულობისა და ადსორბციის სიდიდის დამოკიდებულებას გახსნილ ზედაპირულ-აქტიურ ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე. გრაფიკზე ნაჩვენები მრუდების საწყისი ნაწილი შეეფარდება ადსორბციულ ზედაპირულ ფენას, ე. ი. სითხეში არ იმყოფება გახსნილი ზედაპირულ-აქტიური მოლეკულები. აღნიშნული მოლეკულების კონცენტრაციის ზრდით ხსნარში ადსორბციული ფენა მკვრივდება და ზედაპირული დაჭიმულობა მცირდება მანამ, სანამ მთელი ზედაპირი არ დაიფარება მთლიანად ადსორბციული აფსკით. ამ კონცენტრაციის შემდეგ ადსორბცია და ზედაპირული დაჭიმულობა პრაქტიკულად არ იცვლება.

როგორც (VII.38) განტოლებიდან ჩანს, ადსორბციის სიდიდის ცვლილება გადის ექსტრემუმზე. ამასთან, ადსორბცია მაქსიმალურია, თუ $\Gamma > 0$, და მინიმალური, თუ $\Gamma < 0$.

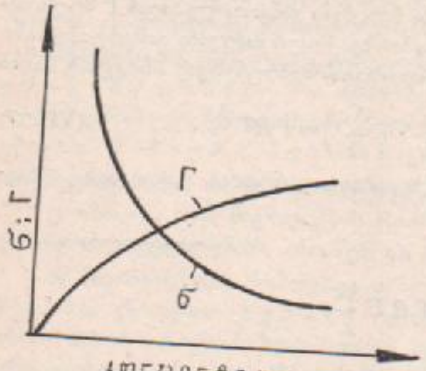
ექსტრემული ადსორბციის განსაზღვრა იწვევს განსაკუთრებულ ინტერესს. მაგალითად, თუ ვიცით მაქსიმალური ადსორბციის სიდიდე $\Gamma_{მაქს.}$, შესაძლოა:

ა) განვსაზღვროთ ადსორბციული ფენის სისქე

$$\delta = \frac{\Gamma_{\text{ზედ.}} \cdot M}{\rho}, \qquad \text{(VII.39)}$$

სადაც $M$ არის ადსორბირებული ნივთიერების მოლეკულური წონა;

$\rho$ — ნივთიერების სიმკვრივე აფსკში;




ნახ. VII. 6. ზედაპირული დაჭიმულობისა და ადსორბციის დამოკიდებულება ხსნარ ზედაპირულ-აქტიურ ნივთიერებათა კონცენტრაციისაგან.

ბ) ვიანგარიშოთ ზედაპირულ ფენაში ერთ მოლეკულაზე მოსული ფართობი

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\text{ზედ.}} \cdot N_0}, \qquad \text{(VII.40)}$$

სადაც $N_0$ ავოგადროს რიცხვია.

ასეთი გამოანგარიშებით შესაძლებელია განვსაზღვროთ, თუ როგორი სახით ადსორბირდება ხსნარის ზედაპირზე აღებული კომპონენტი.

მიუხედავად ამისა, პრაქტიკულად ხსნარში ნივთიერების კონცენტრაციასა და ზედაპირულ დაჭიმულობას შორის კავშირის დასამყარებლად არ განსაზღვრავენ ადსორბციის სიდიდეს, არამედ იყენებენ ბ. შიშკოვსკის მიერ შემუშავებულ განტოლებას, რომელიც ამყარებს სწორედ ამ კავშირს

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{RT}{w} \ln [1 + (F-1) C_N], \qquad \text{(VII.41)}$$

სადაც $\sigma_0$ არის სუფთა გამხსნელის ზედაპირული დაჭიმულობა;

$\sigma$ — ხსნარის ზედაპირული დაჭიმულობა;

$R$ — აირის უნივერსალური მუდმივა;

$T$ — აბსოლუტური ტემპერატურა;

$F$ — კომპონენტის აქტივობის კოეფიციენტზე დამოკიდებული სიდიდე;

$W$ — ზედაპირულ ფენაში ერთი გრამ-მოლეკულის მიერ დაკავებული ფართობი;

$C_N$ — კომპონენტის კონცენტრაცია.

## § VII.7. ელექტროკაპილარული მოვლენები

როგორც ცნობილია, ძირითადი წიდები შედგება მარტივი და რთული იონებისაგან. ეს უპირველეს ყოვლისა დამტკიცებულია მათი ელექტროლიზითა და ელექტროგამტარობით, რაც მოწმობს იმას, რომ წიდები წარმოადგენენ ძლიერ ელექტროლიტებს.

ცნობილია, რომ ორი ფაზის ურთიერთშეხების შემთხვევაში ჩვეულებრივ წარმოიქმნება ელექტრულ პოტენციალთა სხვაობა, რომელიც მჭიდროდ არის დაკავშირებული ორმაგი ელექტრული ფენის წარმოქმნასთან. არჩევენ ორმაგი

ელექტრული ველის წარმოქმნის საშ შესაძლებლობას: 1. დადებითად და უარყოფითად დამუხტული ნაწილაკების ერთი ფაზიდან მეორეში და პირიქით გადასვლის სიჩქარის სხვაობა; 2. დამუხტული ნაწილაკები თითქმის სრულიად არ გადადის ერთი ფაზიდან მეორეში, მაგრამ ახასიათებთ ადსორბციის სხვადასხვაგვარი უნარი. ამ შემთხვევაში გამყოფ ზედაპირზე თავს იყრიან ძირითადად ერთი ერთი ნიშნის მქონე ნაწილაკები, რომლებიც განსაზღვრავენ ორმაგი ფენის გარე ნახევრის ნიშანს; 3. ნეიტრალური მოლეკულების ორიენტაცია ზედაპირულ ფენაში, რომელიც შეიცავს დიპოლებს.

ლითონისა და წიდის კონტაქტის შემთხვევაში ორმაგი ელექტრული ველი წარმოიქმნება შემდეგნაირად: ლითონისა და წიდის ფაზების შეხებისას მათში შემავალი იონები ისწრაფვიან ერთი ფაზიდან მეორეში გადასვლას, რაც განისაზღვრება ორივე ნაწილაკს შორის კავშირის ენერგიათა სხვაობით. ნაწილაკების გადასვლა იწვევს ორივე ფაზის ელექტრონეიტრალობის დარღვევას და რადგანაც გამტარებში ჭარბი ელექტრული მუხტები გამოძევდება ზედაპირზე, ამიტომ ლითონ-წიდის გამყოფ ზედაპირზეც წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული ფენა და მასთან დამოკიდებული პ ო ტ ე ნ ც ი ა ლ თ ა ნ ა ხ ტ ო მ ი.

ფაზათაშორისი დაჭიმულობის სიდიდე, საერთოდ, განისაზღვრება ერთი ფაზის ზედაპირული ნაწილაკების მეორესთან ქიმიური კავშირის ენერგიით, ე. ი. ვან-დერ-ვაალსის ძალებით, ავრეთვე ორმაგ ფენაში ჭარბი მუხტების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით. ამგვარად, თუ ვცვლით ლითონის პოტენციალს გარეშე ელექტრული ველის საშუალებით, ვცვლით ფაზათაშორის დაჭიმულობასაც. სწორედ, პ ო ტ ე ნ ც ი ა ლ ი თ ფ ა ზ ა თ ა შ ო რ ი ს ი დ ა ჰ ი მ უ ლ ო ბ ი ს ც ვ ლ ი ლ ე ბ ა, შ ე მ ხ ე ბ ი ფ ა ზ ე ბ ი ს ს ა ზ ღ ვ რ ი ს პ ო ლ ა რ ი ზ ა ც ი ი ს დ რ ო ს, წ ა რ მ ო ა დ გ ე ნ ს ე ლ ე ქ ტ რ ო კ ა პ ი ლ ა რ უ ლ მ ო ვ ლ ე ნ ა ს.

თხევადი ლითონ-ელექტროლიტის საზღვარზე ფაზათაშორის დაჭიმულობასა და თხევადი ლითონის პოტენციალს შორის დამოკიდებულების გრაფიკს ე ლ ე ქ ტ რ ო კ ა პ ი ლ ა რ უ ლ ი მ რ უ დ ი ეწოდება.

იმ შემთხვევაში, თუ ელექტროდის პოლარიზაციის დროს ყველა კომპონენტის კონცენტრაცია, გარდა პოტენციალის განმსაზღვრავი კონცენტრაციისა, რჩება თითქმის მუდმივი, ფაზათაშორისი დაჭიმულობის ცვლილება პოტენციალისაგან აიწერება ლიპმანის ცნობილი განტოლებით

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi, \qquad \text{(VII.42)}$$

სადაც $\varepsilon$ არის ლითონზე მუხტის სიმკვრივე;

$\varphi$ — ლითონის პოტენციალი;

ამ შემთხვევაში ელექტროკაპილარული მრუდს აქვს პარაბოლის სახე (ნახ. VII.7), ზემოთ მიმართული წვერით. (VII.42) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ $\sigma = f(\varphi)$, მრუდის დახრით შესაძლებელია განვსაზღვროთ ლითონზე მუხტის სიმკვრივე; ამასთან, ელექტროკაპილარული მრუდის მაქსიმალურ წერტილში $d\sigma/d\varphi = 0$, ე. ი. ზედაპირის მუხტი ნულის ტოლია. (VII.42) განტოლების დიფერენცირებით შესაძლოა მოვნახოთ ორმაგი ელექტრული ფენის ტევადობა

$$\frac{d\varepsilon}{d\varphi} = \frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = c. \qquad \text{(VII.43)}$$

მიუხედავად ამისა, (VII. 42) განტოლება მართებულია მხოლოდ იმ სისტემისათვის, რომლებშიაც შედის გამდნარი მარილები ან წყალხსნარები და რომელთათ-

ვისაც დამახასიათებელია გამყოფ ზედაპირზე ნაწილაკების შეუქცევადი გადასვლა. ოქსიდურ ხსნართან კონტაქტში მყოფი ლითონის პოლარიზაციით, ჩვეულებრივ იცვლება არა მხოლოდ პოტენციალი, არამედ ელექტროდის მიმდებარე ფენებში იონების კონცენტრაციაც. რადგანაც ამ შემთხვევაში ფაზათა ხსნადობა ძალზე საგრძნობია, იონების კონცენტრაციის ცვლილება არსებითად მოქმედებს ფაზათაშორის დაჭიმულობაზე. ეს აშკარად ჩანს, კერძოდ, ელექტროკაპილარული მრუდის ფორმიდან, რომელიც დამოკიდებულია ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მაღალი ზედაპირული აქტივობის მქონე ნაწილაკების კონცენტრაციაზე.

ამის გამო ჟანგეულების ხსნარის სისტემებში ელექტროკაპილარული მრუდების აღწერისათვის საჭიროა ვიხელმძღვანელოთ შემდეგი განტოლებით

$$d\sigma = -\left[ e + F \sum_{i=1}^{k} n_i \left( \Gamma_{i_{Me}} + \Gamma_{i_{ge}} \right) \right] d\varphi - \sum_{j=k+1}^{m} \Gamma_j \, d\mu_j, \qquad \text{(VII.44)}$$

სადაც $m$ არის სისტემაში კომპონენტების საერთო რიცხვი;

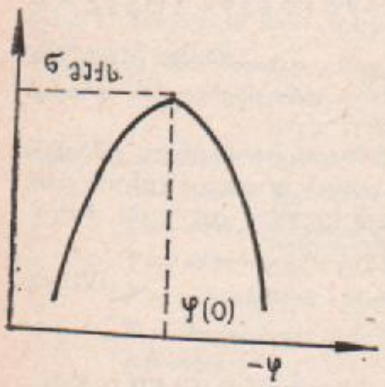
$k$ — იმ კომპონენტების რიცხვი, რომელთა წონასწორობაც ვადაიბრება პოტენციალთან ერთად;

$\Gamma_{i_{Me}}$ და $\Gamma_{i_{ge}}$ — ფაზათაშორის საზღვარზე $i$-ური კომპონენტის ადსორბცია ლითონისა და ელექტროლიტის მხრიდან;

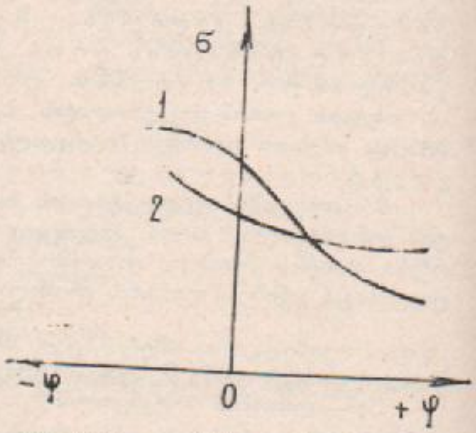
$\Gamma_j$ — $j$-ური კომპონენტის ადსორბცია;

$\mu_j$ — $j$-ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი;

$F$ — ფარადეის რიცხვი.




ნახ. VII.7. ელექტროკაპილარული მრუდის სქემატური გამოსახულება.




ნახ. VII.8. ლითონებისა და წიდების გამყოფ ზედაპირზე ელექტროკაპილარული მრუდების ფორმა.

(VII. 44) განტოლებაში კვადრატულ ფრჩხილებში მოთავსებული გამოსახულება წარმოადგენს კომპონენტების ადსორბციას, რომელთა წონასწორობაც იხრება პოტენციალთან ერთად, ხოლო ბოლო წევრი ითვალისწინებს კომპონენტების ადსორბციას, რომელთა წონასწორობაც არ არის დამოკიდებული პოლარიზაციაზე, რადგანაც ოქსიდური ხსნარების სისტემებში ფაზათაშორისი დაჭიმულობის ცვლილება უმთავრესად დამოკიდებულია ელექტროდის მიმდებარე ფენებში ზედაპირული აქტიური კომპონენტების არსებობაზე. ამიტომ ამ უკანასკნელთა

ელექტროკაპილარული მრუდების ფორმა განსხვავდება პარაბოლისაგან (ნახ. VII.8).

აღსანიშნავია, რომ ელექტროკაპილარული მოვლენები დიდ როლს ასრულებს დაფარული ელექტროდებით, ფლუსის ქვეშ შედუღებისა და ელექტროწიდური შედუღების პროცესებში. ამიტომ ამ მოვლენის შესწავლა დიდ ინტერესს იწვევს.

თავი VIII

# ლითონების კოროზია

ლითონების კოროზია ეწოდება ლითონების ქიმიური დაშლის პროცესს გარე არის ზემოქმედებით.

კოროზიის შედეგად ლითონის ნაკეთობანი — მასალები თუ მანქანა-მოწყობილობანი — კარგავენ თავიანთ ძვირფას, სასარგებლო ტექნიკურ თვისებებს — ეცემა მათი სიმტკიცე და პლასტიკურობა. კოროზიის პროდუქტების წარმოქმნის შედეგად იზრდება მანქანის ნაწილების ურთიერთხახუნი, რასაც შედეგად მოსდევს ცვეთა, უარესდება ოპტიკური და ელექტრული თვისებები, აპარატურის ჰერმეტულობა და სხვ. გარდა ამისა, ლითონების კოროზია იწვევს დიდი რაოდენობით ლითონების დანაკარგს. ზოგიერთი მკვლევარის აზრით, ყოველწლიურად რკინის დანაკარგები შეადგენენ მისი წლიური გამოდნობის დაახლოებით 10%-ს. განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა აქვს კოროზიასთან ბრძოლას ქიმიურ მრეწველობასა და მანქანათმშენებლობაში, გემთმშენებლობაში, სამთო და ნავთობგადამუშავების საქმეში, კომუნალურ მეურნეობებსა და სხვა. წარმოებებში მაღალი ტემპერატურებისა და აგრესიული რეაგენტების გამოყენების დროს კოროზია ხშირად ქმნის მასალისათვის მეტად მძიმე პირობებს. ამიტომ კოროზიის საწინააღმდეგო ღონისძიებებს დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა ენიჭება სახალხო მეურნეობაში.

## § VIII.1. ლითონებისა და შენადნობების კოროზიული მედეგობა

ლითონები და მათი შენადნობები კოროზიულად მედეგნი არიან, თუ ისინი კარგად უწევენ წინააღმდეგობას გარე აგრესიული (კოროზიული) არის ზემოქმედებას. გარკვეულ სიტუაციაში ლითონები შესაძლოა კოროზიულად მედეგი იყოს (ე. ი. მოცემული არის შედგენილობის, კონცენტრაციის, ტემპერატურის, არის მოძრაობის სიჩქარისა და სხვათა მიმართ), ხოლო სხვა პირობებში იგივე ლითონები არამედეგობით ხასიათდებოდნენ. მაგალითად, ალუმინი მედეგია ხისტ წყალში და ჰაერზე და არამედეგია ტუტეხსნარებში, მრავალ მჟავასა და ზღვის წყალში.

კოროზიული მედეგობის საზომს წარმოადგენს მისი მიმდინარეობის სიჩქარე მოცემულ პირობებსა და აღებულ არეში. რამდენადაც მცირეა ეს სიჩქარე,

---

* ლათინური სიტყვიდან corrosio — ამოჭმა.

იმდენად კოროზიული მედეგობა მეტია. ხშირად ლითონების კოროზიის სიჩქარეს გამოსახავენ დროის ერთეულში (1 საათი) ერთეული ზედაპირიდან (1 მ²) კოროზიის პროდუქტად გარდაქმნილი ლითონის წონითი რაოდენობით (გრამებში). დაშლილი ლითონის რაოდენობა შესაძლოა აგრეთვე გამოვსახოთ ლითონის ფენის სისქით $\Pi$ (მმ), რომელიც გარდაიქმნება კოროზიის პროდუქტად დროის ერთეულში (1 წელი). ამ შემთხვევისათვის გამოიყენება ფორმულა

$$\Pi = \frac{K}{1000 \cdot \gamma}, \qquad \text{(VIII.1)}$$

სადაც $\gamma$ ლითონის ხვედრითი წონაა; $K$ — კოროზიაქმნილი ლითონის წონა 1 მ² ზედაპირიდან 1 წელში.

ლითონების კოროზიული შეფასებისათვის ხშირად იყენებენ ათბალიან სკალას, რომლის მნიშვნელობები მოყვანილია VIII. 1 ცხრილში.

ცხრილი VIII.1

**ლითონების კოროზიული მედეგობის ათბალიანი სკალა**

| მედეგობის ჯგუფი | კოროზიის სიჩქარე (მმ 1 წელიწადში) | | ბალი |
|---|---|---|---|
| I. სრული მედეგობის . . . . . | < 0,001 | | 1 |
| II. ძლიერი მედეგობის . . . . . | 0,001-დან | 0,005-მდე | 2 |
| | 0,005-დან | 0,01-მდე | 3 |
| III. მეტეგი . . . . . | 0,01-დან | 0,05-მდე | 4 |
| | 0,05-დან | 0,1-მდე | 5 |
| IV. დაქვეითებული მედეგობის (ზომიერი მედეგობის) . . . . . | 0,1-დან | 0,5-მდე | 6 |
| | 0,5-დან | 1,0-მდე | 7 |
| V. მცირე მედეგობის . . . . . | 1,0-დან | 5,0-მდე | 8 |
| | 5,0-დან | 10,0-მდე | 9 |
| VI. არამეტეგი . . . . . | > 10-ზე | | 10 |

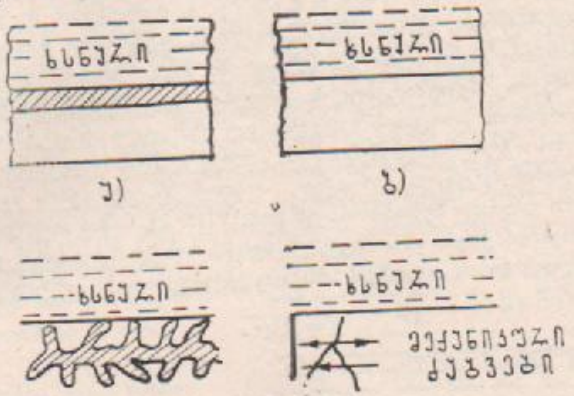
ამ ცხრილში მოცემული მნიშვნელობები გამოიყენება უმთავრესად ქიმიური ხელსაწყოების, მანქანათმშენებლობის, გემთმშენებლობის, სახალხო და საწარმოო მშენებლობების პრაქტიკაში. ტექნიკის ამ სფეროებისათვის შესაძლოა უგულებელყოფილ იქნეს ლითონების კოროზიის მცირე სიჩქარეები (მეასედ მილიმეტრამდე წელიწადში). ჩავთვალოთ ასეთი ლითონების მასალები და ნაკეთობანი კოროზიული მედეგობის მქონედ. ტექნიკისა და მეურნეობის სხვა სფეროებისათვის ეს დაყოფა შესაძლოა არ იყოს მისაღები. მაგალითად, სრულიად მცირე კოროზიამ შეიძლება გამოიყვანოს წყობიდან ზუსტი ხელსაწყოები: ანალიზური სასწორები, ავტომატური და ტელემართვის ხელსაწყოები, საათებისა და ასტრონომიული ზუსტი მექანიზმები და სხვა.

## § VIII.2. ლითონების კოროზიის ძირითადი სახეები

პრაქტიკაში ძირითადია ლითონების არა მარტო კოროზიის სიჩქარის ცოდნა, არამედ ნაკეთობათა ზედაპირზე კოროზიულ დაზიანებათა განაწილებაც. კოროზიის თანაბრად განაწილებას ლითონის მთელს ზედაპირზე უწოდებენ თანაბარ კოროზიას (ნახ. VIII.1,ა). თუ ლითონების ზედაპირის ძირითადი ნაწილი თავისუფალია კოროზიისაგან და იგი თავმოყრილია მხოლოდ ერთეულ

უბნებში, მაშინ მას უწოდებენ ადგილობრივ კოროზიას (ბ). რამდენადაც არათანაბარია კოროზია, იმდენად უფრო სახიფათოა იგი.

ადგილობრივი კოროზია შეიძლება იყოს არათანაბარი ხარისხისა და სხვადასხვა ხასიათის. არათანაბარ კოროზიასთან შედარებით ახლოს დგას ლითონების ზედაპირის ლაქებიანი კოროზია, როცა ლითონის მთელი ზედაპირი კი არ არის დაზიანებული, არამედ ადგილ-ადგილ, რაც ლაქებად აჩნევია ლითონს. ღრმა ადგილობრივ კოროზიულ დაზიანებებს უწოდებენ კოროზიულ წყლულებს.




ნახ. VIII.1. ლითონების კოროზიის ძირითადი სახეები: ა — არათანაბარი; ბ—ადგილობრივი; გ— კრისტალთშორისი; დ—კოროზიული ბზარები.

ლითონების კოროზიის მესამე სახეა კრისტალთშორისი კოროზია (გ). ამ შემთხვევაში ირღვევა ლითონის მარცვლების (კრისტალების) საზღვრები. კოროზიის ეს სახე განსაკუთრებულად საშიშია, რადგანაც ამ შემთხვევაში მექანიკური თვისებების ძალზე დაბლა დაწევის მიუხედავად ლითონის ზედაპირის გარეგნობა თითქმის უცვლელად გამოიყურება. კრისტალთშორისი კოროზია გვხვდება, მაგალითად, ალუმინის შენადნობზე ზღვის ჰაერის ან საწარმოების მიერ გამოყოფილი აირების ზემოქმედების შემთხვევაში, როცა აირებს თან ახლავს ნახშირის ნაწილაკები ან ნაცარი. ზოგიერთი უჟანგავი ფოლადისა და შენადნობისათვის შენადუღი ნაკერის ზონაში განსაკუთრებით საშიშია კრისტალთშორისი კოროზია.

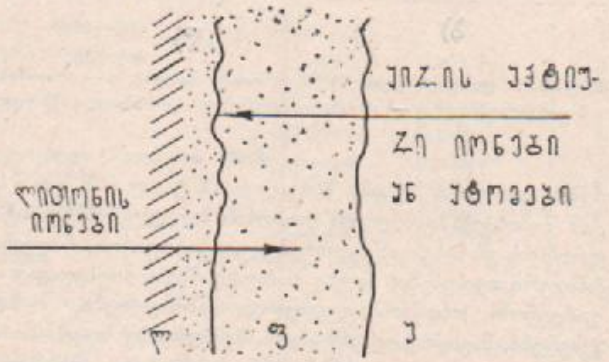
კოროზიული ბზარები (დ) ანუ კოროზიის მეოთხე სახე წარმოიქმნება ლითონზე აგრესიული გარემოსა და მექანიკური ძაბვის ერთდროული მოქმედების შედეგად. კოროზიული და მუდმივი (სტატიკური) მექანიკური ძაბვის ერთდროული ზემოქმედებით შეიმჩნევა ლითონის დასკდომა: ვითარდება წვრილი ბზარები, რაც ძალზე დაბლა სწევს ლითონის პლასტიკურობას, ქმნის მის სიმყიფეს, იწვევს მსხვილი ბზარების წარმოქმნასა და ლითონის ნაკეთობების სრულ რღვევას. კოროზიული აირისა და ცვლადი მექანიკური ძაბვის ზემოქმედებას მიეყავართ ლითონის კოროზიულ დაღლილობამდე. ამ შემთხვევაში ლითონის რღვევა იწყება შედარებით დაბალ ძაბვაზე.

თვით პროცესის ხასიათის მიხედვით ლითონების კოროზიის ყველა მოცულობა შეიძლება დაიყოს ორ დიდ ჯგუფად: ქიმიურ და ელექტროქიმი-

ურ კოროზიად. არაელექტროგამტარ აგრესიულ არეში (აირები მაღალ ტემპერატურაზე, მრავალი ორგანული ნივთიერება, მაგალითად, ნავთობი, ბენზინი, საპოხი ცხიმები და სხვ.) ჩვეულებრივ მიმდინარეობს ქიმიური კოროზია. ლითონების კოროზიის ქიმიური პროცესი არსებითად წარმოადგენს ლითონების უშუალო შეერთებას აგრესიული არის შემადგენელ ნაწილებთან. მაგალითად, ჟანგბადის ან ღუმლის ატმოსფეროში მაღალ ტემპერატურაზე ჟანგბადის ზეგავლენით განიცდის ჟანგვას და გადადის პროდუქტში, რომელსაც ხშირად ხუნძს უწოდებენ. აიროვანი კოროზია, ე. ი. ლითონების კოროზია აირებში მაღალი ტემპერატურის პირობებში, კოროზიის შედარებით მარტივი სახეა. აქ კოროზიის სიჩქარე ძირითადად განისაზღვრება მისი პროდუქტების ფენის თვისებებით, რომელიც შეკავშირებულია ლითონის ზედაპირთან და წარმოქმნილია უშუალოდ კოროზიის პროცესის შედეგად. თუ დამცველი აფსკი ქმნის სერიოზულ წინააღმდეგობას აქტიური ატომებისა და მოლეკულების დიფუზიისათვის არიდან ლითონის ზედაპირისაკენ და, პირიქით, ლითონების ატომების შემთხვევაში ამ აფსკის გავლით გამყოფი ზედაპირისაკენ (ნახ. VIII. 2), მაშინ აიროვანი კოროზიის სიჩქარე მცირეა და ქრება ამ დამცველი აფსკის სისქის ზრდასთან ერთად. ამასთან, ხშირად ლითონების კოროზიის სიჩქარე ექვემდებარება მარტივ კანონს

$$K = A\sqrt{\tau}, \qquad \text{(VIII. 2)}$$

სადაც $A$ მუდმივაა, $\tau$ — დრო.




ნახ. VIII.2. ქიმიური კოროზიის დროს დამცველი აფსკის გავლით ორმხრივი დიფუზია: ლ — ლითონი; ფ — აფსკი; ა — აირის არე.

რადგანაც არის აქტიური ატომებისა და ლითონის ატომების დიფუზიის სიჩქარე აფსკის გავლით ტემპერატურის ზრდის შედეგად ექსპონენციალური კანონის მიხედვით იზრდება, ამიტომ კოროზიის სიჩქარის ცვლილებაც ხდება იმავე კანონის შესაბამისად და გამოისახება შემდეგი ტოლობით:

$$K_{\text{კოს}} = K' e^{-\frac{b}{T}}, \qquad \text{(VIII.3)}$$

სადაც $K'$ და $b$ მუდმივებია; $T$ — აბსოლუტური ტემპერატურა.

ლითონის ზედაპირზე წარმოქმნილი დამცველი აფსკის თვისება ძირითადად დამოკიდებულია ლითონის შედგენილობაზე, არესა და პირობებზე (ტემპერატურა, დრო, არის მოძრაობის სიჩქარე და სხვ.). დიდ როლს ასრულებს მექანიკური

ძაბვა, რომელიც ჩნდება აფსკის წარმოქმნისა და ზრდის პროცესში, და რომელიც ცდილობს ზედაპირის პარალელურად მათ შეკუმშვასა და აცლას. ამის შედეგად უფრო მაღალი დამცველი თვისებებით ხასიათდებიან თხელი აფსკები.

ელექტრული დენის გამტარ თხევად არეში — ელექტროლიტებში — ლითონების კოროზია მიმდინარეობს შემდეგნაირად — ლითონების ნაწილაკების გადასვლას ხსნარში თან სდევს ლითონის ერთი უბნიდან მეორეში ელექტრონების ეკვივალენტური გადასვლაც. ამ მოვლენას ელექტროქიმიური დიფუზია ეწოდება. ელექტროლიტთან შეხების დროს ლითონის ზედაპირზე წარმოიქმნება მრავალი მიკროსკოპული მცირე ელემენტი. ამ შემთხვევაში ლითონის მარცვლები, ჩვეულებრივ, ანოდის როლს ასრულებენ. ყოველგვარი მინარევი, აგრეთვე შენადნობის ზოგიერთი სტრუქტურული შემადგენელიც კი, ეცვლა კათოდად. როგორც ყველა ჩვეულებრივ გალვანურ ელემენტში, ანოდი იხსნება, ხოლო კათოდური პროცესები კათოდის მთლიანობას არ არღვევენ. VIII.3 ნახაზზე მოცემულია მიკროგალვანური ელემენტის სქემა, რომელიც წარმოიქმნება თუთიის ზედაპირზე მისი გოგირდმჟავაში კოროზიების დროს. ინტერმეტალური შენაერთების ჩანართები წარმოადგენს კათოდს, ხოლო თუთიის ზედაპირი — ანოდს. ამის შედეგად თუთიის იონები გადადის ხსნარში და თუთია იხსნება. მიკროგალვანური ელემენტები, რომლებიც წარმოადგენენ ლითონების კოროზიის სიჩქარის ძირითად მიზეზს, წარმოიქმნებიან ლითონში არა მხოლოდ არალითონური ჩანართების შედეგად, არამედ ლითონის მარცვლებს შორის საზღვრებისა და მისი ფიზიკურ-ქიმიური ბუნების მიხედვითაც, რომლებსაც შეუძლიათ შეასრულონ განსაკუთრებული მიკროელექტროდების როლი. ლითონის დეფორმირებულ ბზარებიან და მექანიკური საგრძნობი ძაბვების მქონე უბნებს ახასიათებთ ელექტროდული პოტენციალის განსხვავებული მნიშვნელობანი, რომელთაც შეუძლიათ მოგვცენ მიკროგალვანური წყვილების წარმოქმნის საწყისები. ამრიგად, კოროზიული ღრღვევის თავისებური მიზეზი ლითონის კოროზიული დაღლილობა და კოროზიული დასკდომაა.

ნახ. VIII. 3. მიკროგალვანური ელემენტები, რომლებიც წარმოიქმნებიან გოგირდმჟავას ხსნარიდან რკინით გაჟუჟყიანებულ თუთიის ზედაპირზე.

თუ ლითონი დაიფარა ქანგეულის აფსკით, რომელიც წარმოიქმნა ნაკეთობის დამზადების პროცესში ან ლითონის სუფთა ზედაპირზე ქანგბადის ზემოქმედების შედეგად, მაშინ ბზარები, ფორები და აფსკის ერთიანობის სხვა დარღვევების ადგილები, სადაც ლითონი შიშველდება, მუშაობენ როგორც მიკროანოდები. ამ ადგილებში ლითონი იხსნება, ხოლო თხელი დამცველი აფსკის უბნები შეასრულებენ კათოდის როლს.

გალვანური წყვილი, რომელიც განსაზღვრავს ლითონის კოროზიული ღრღვევის სიჩქარეს, შეიძლება წარმოიქმნას სხვადასხვა ლითონის ურთიერთკონტაქტის შედეგადაც. ასეთი კონსტრუქციის დაყვანა შეიძლება მრავალ ელექტროდულ გალვანურ სისტემებამდე.

ლითონების ელექტროქიმიური კოროზიის პროცესი აერთიანებს შემდეგ ელემენტარულ პროცესებს:

1. ლითონის ანოდურ უბნებზე ან ლითონის კონსტრუქციებზე მიმდინარე ანოდური პროცესი—ჰიდრატაცია და იონების გადასვლა ლითონიდან ხსნარში

$$\underset{\text{ლითონი}}{M^{+}e} + \underset{\text{ხსნარი}}{nH_2O} \rightarrow \underset{\text{ხსნარში}}{[M^{+} nH_2O]} + \underset{\substack{\text{ლითონში}\\ \text{ჭარბი}\\ \text{ელექტრონები}}}{e}$$

სადაც $e$ ელექტრონია, $M^{+}$—ლითონის იონი.

2. კათოდის უბნებზე მიმდინარე კათოდური პროცესები — ლითონში ჭარბი ელექტრონების შეკავშირება (ლითონის იონების ხსნარში გადასვლის შემდეგ) ხსნარის ნაწილაკების მიერ

$$\underset{\text{ლითონი}}{e} + \underset{\text{ხსნარი}}{H^{+} \cdot H_2O} \rightarrow \underset{\substack{\text{ლითონი}\\ \text{ხსნარის}\\ \text{საზღვარი}}}{H} + H_2O$$

ჰიდრატირებული წყალბადის იონი უკავშირდება ელექტრონს და წარმოიქმნება ნეიტრალური წყალბადის ატომები, რომელთაც შეუძლიათ წარმოქმნან მოლეკულები

$$H+H \rightarrow H_2.$$

ლითონების კოროზიის სფეროში ხშირია კათოდური პროცესი, რომელიც წარმოადგენს ელექტროლიტში გახსნილი ჟანგბადის ატომთან ელექტრონის მიერთებას ჰიდროქსილის იონის წარმოქმნით

$$\underset{\text{ლითონი}}{e} + \underset{\substack{\text{ლითონი}\\ \text{ხსნარის}\\ \text{საზღვარი}}}{O} + \underset{\text{ხსნარი}}{H_2O} \rightarrow 2OH^{-}$$

3. ლითონის იონების გადასვლა ხსნარში (ანოდური პროცესი) და ელექტრონების მიერთება (კათოდური პროცესი) მიმდინარეობს კოროზირებული ზედაპირების სხვადასხვა უბნებში. ამიტომ ელექტრონებმა, რომლებიც ჭარბად აღმოჩნდებიან ანოდის უბნების ზედაპირებთან, ხსნარის ნაწილაკებთან შეერთებისათვის უნდა გადაინაცვლონ ანოდიდან კათოდურ უბანზე. ეს წარმოადგენს ელექტრული დენის მოვლენას და მას შესაძლოა კოროზიის დენი ვუწოდოთ.

4. იონები ელექტროლიტში გადაადგილდებიან ელექტრული ველის წარმოქმნით.

ზემოთ ჩამოთვლილი პროცესები ერთმანეთს ერწყმის და ერთმანეთის მიმართ მკაცრად ეკვივალენტურნი არიან. ანოდური უბნების მატერიალური ხარჯი წარმოადგენს სწორედ კოროზიული რღვევის პროცესს. მაგრამ ეკვივალენტობის თანახმად ანოდური პროცესების სიჩქარე ტოლია კოროზიის სიჩქარისა $K$ და პროპორციულია კოროზიის დენისა $I_a$, ანუ კათოდური პროცესის სიჩქარისა (მაგალითად, წყალბადის ატომების ან მოლეკულების წარმოქმნა — წყალბადის კათოდზე გამოყოფა $V_a$). კოროზიული პროცესის შედეგად წარმოიქმნება გახსნილი ან გაუხსნელი პროდუქტები. თუ ლითონების კოროზიის პროდუქტები ჩნდებიან უშუალოდ ლითონის ზედაპირის მახლობლად, მაშინ მათ შეუძლიათ აგრეთვე დამცველი აფსკების წარმოქმნა, რომელიც ამა თუ იმ ხარისხით იწვევს კოროზიის პროცესის დამუხრუჭებას. მაგალითად, რკინის კოროზიის შემთხვევაში

ანოდურ უბნებში რკინის იონები გადადიან ხსნარში, ხოლო კათოდზე წარმოიქმნებიან ჰიდროქსილის იონები, რის შედეგადაც კათოდური ზონა ხდება ტუტე. შემდგომ მიმდინარეობს ანოდური და კათოდური რეაქციების პროდუქტების ურთიერთქმედება დასაწყისში ქვეანგის ჰიდრატისა, შემდგომ რკინის ჟანგისა და ბოლოს—ჟანგის წარმოქმნით. ლითონების კოროზიის მოვლენების სფეროში ლითონის ანოდისა და კათოდის არეში საქმე გვაქვს ძირითადად შეუქცევად ელექტროდულ პოტენციალებთან. პოტენციალების შეუქცევადი ხასიათი დაკავშირებულია კოროზიულ არეში (მაგალითად, ზღვის წყალში) თვით ლითონების იონების არყოფნასა და კოროზიის მიმდინარეობის სირთულესთან. VIII. 2 ცხრილში მოყვანილია სხვადასხვა არეში ლითონების შექცევადი და შეუქცევადი პოტენციალების მნიშვნელობანი.

ცხრილი VIII.2

**ლითონების შექცევადი და შეუქცევადი ელექტროდული პოტენციალები (ვოლტებში)**

| ლითონები | შექცევადი ნორმალური პოტენციალი* | შეუქცევადი პოტენციალები | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 3%-იანი NaCl-ის ხსნარი | 0,05 M $Na_2SO_4$ | 0,05 M $Na_2SO_4+H_2S$ |
| მაგნიუმი | —2,34 | —0,6 | —1,36 | —1,65 |
| ალუმინი | —1,67 | —0,60 | —0,47 | —0,23 |
| მანგანუმი | —1,05 | —0,91 | —— | —— |
| თუთია | —0,76 | —0,83 | —0,81 | —0,84 |
| ქრომი | —0,71 ($Cr^{3+}$) | +0,23 | —— | —— |
| რკინა | —0,44 ($Fe^{3+}$) | —0,50 | —0,50 | —0,50 |
| კადმიუმი | —0,40 | —0,52 | —— | —— |
| კობალტი | —0,27 | —0,45 | —— | —— |
| ნიკელი | —0,25 | —0,02 | +0,035 | —0,21 |
| ტყვია | —0,13 ($Pb^{2+}$) | —0,26 | —0,26 | —0,29 |
| ქალა | —0,14 ($Sn^{2+}$) | —0,25 | —0,17 | —0,14 |
| დარიშხანი | +0,25 | —0,09 | —— | —— |
| ბისმუტი | +0,28 | —0,18 | —— | —— |
| სპილენძი | +0,34 | +0,05 | +0,44 | —0,51 |
| ვერცხლი | +0,80 | +0,20 | +0,31 | —0,27 |

* ხსნარში საკუთარი იონების ერთის ტოლი აქტიურობისას.

შეუქცევადი პოტენციალების სიდიდეზე დიდ გავლენას ახდენს დამცველი აფსკები (ნახ. VIII. 4).

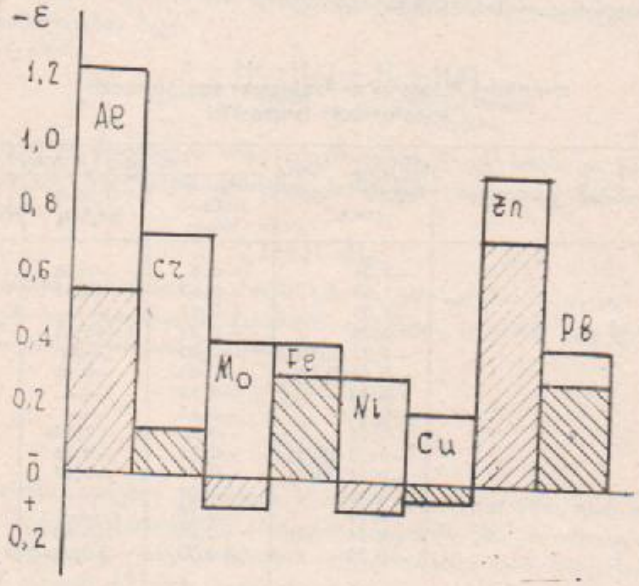
ანოდური და კათოდური უბნების ელექტროდული პოტენციალების მნიშვნელობანი ელექტროლიტებში ლითონზე კოროზიული ელემენტების მოქმედების დასაწყისშიეე პოლარიზაციის შედეგად იცვლება. მისი სიდიდე დამოკიდებულია ანოდური და კათოდური უბნების ხასიათზე, კოროზიული არის ბუნებაზე, პირობებსა და კოროზიული დენის $I_k$ სიმძლავრეზე. პოლარიზაცია აახლოებს პოტენციალების მნიშვნელობას და ამცირებს პოტენციალთა სხვაობას.

VIII. 5 ნახაზზე სქემატურად ნაჩვენებია კოროზიის პროცესში ლითონის ანოდისა და კათოდის უბნებისათვის პოლარიზაციული მრუდები. მოცემული მრუდების დახრილობით განისაზღვრება ანოდური და კათოდური უბნების პოლარიზაციის ხარისხი. რამდენადაც მეტია დახრილობა, იმდენად მეტად პოლარიზდება ელექტროდი და მეტად მუხრუჭდება ანოდური ან კათოდური პროცესები. პოლარიზაციული მრუდების გადაკვეთის წერტილი შეესაბამება აღებული სისტემის მაქსიმალურ დენს (და კოროზიის მაქსიმალურ სიჩქარეს). ამასთან, ანოდური და

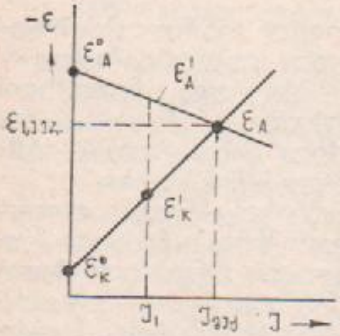
კათოდური უბნების პოტენციალების სიდიდეები ძალზე უახლოვდებიან ერთმანეთს და შეიძლება ვილაპარაკოთ ერთ საერთო პოტენციალზე. კოროზიული დენისათვის განტოლებას (კოროზიის სიჩქარის პროპორციულს) აქვს შემდეგი სახე:

$$I = AK = \frac{\varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0}{R + P_A + P_K}, \qquad \text{(VIII.4)}$$

სადაც $I$ არის კოროზიული დენი; $A$ — მუდმივა; $K$ — კოროზიის სიჩქარე; $\varepsilon_K^0$ და $\varepsilon_A^0$ — კათოდური და ანოდური უბნების ელექტროდული პოტენციალების საწყისი მნიშვნელობები; $R$ — წინაღობა ომებში; $P_A$ და $P_K$ — ანოდური და კათოდური უბნების პოლარიზაცია.




ნახ. VIII. 4. ლითონების პოტენციალები 3%-იან NaCl-ის ხსნარში დამცველი აფსკებით და უაფსკოდ:
□—უაფსკოდ; ▨—დამცველი აფსკით.

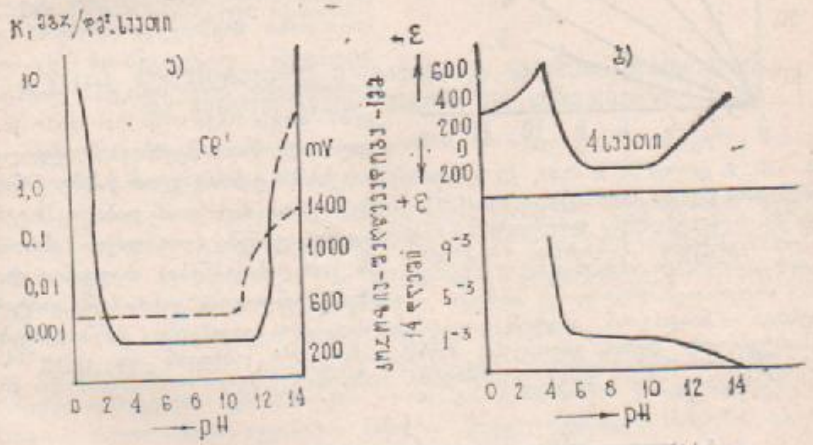



ნახ. VIII.5. ლითონის კოროზიაზე პოლარიზაციის გავლენის დიაგრამა.

ამ განტოლებიდან ნათელია, რომ კოროზიის სიჩქარის შესამცირებლად საჭიროა კათოდური და ანოდური უბნების პოტენციალთა რაც შეიძლება მცირე საწყისი სხვაობა და ომური წინაღობისა და პოლარიზაციის მაქსიმალური მნიშვნელობანი.

როგორც აღვნიშნეთ, ხსნარის შედგენილობა დიდ გავლენას ახდენს ლითონთა კოროზიის სიჩქარეზე, ვინაიდან ამ დროს იცვლება ელექტროდულ პოტენციალთა მნიშვნელობანი, პოლარიზაცია და ომური წინაღობაც. კოროზიის სიჩქარეზე განსაკუთრებით დიდ გავლენას ახდენს ხსნარის pH, ე. ი. წყალბადის

მაჩვენებელი (ნახ. VIII.6). ძლიერ მჟავე ან ტუტე არეში ალუმინის კოროზია მკვეთრად იზრდება. მჟავეებში კოროზიის სიჩქარის ზრდა ხშირად დაკავშირებულია კათოდის პოლარიზაციის შემცირებასთან: წყალბადის იონების მაღალი კონცენტრაციების შემთხვევაში მიმდინარეობს წ ყ ა ლ ბ ა დ უ რ ი დ ე პ ო ლ ა რ ი ზ ა ც ი ი ს პ რ ო ც ე ს ი, ანუ წყალბადის იონების განმუხტვა და ბუშტულების სახით აირების გამოყოფა. ნეიტრალურ არეში ძირითადად დეპოლარიზაცია მიმდინარეობს ხსნარში გახსნილი ჟანგბადის ხარჯზე (ჟანგბადური დეპოლარიზაცია) და შემოიფარგლება ატმოსფეროდან ხსნარში ლითონის კათოდის უბნებისაკენ ჟანგბადის დიფუზიით. ტუტე არეში კოროზიის სიჩქარე ხშირად დამოკიდებულია ზედაპირულ დამცველ აფსკებზე. ჰიდრატირებული რკინის ჟანგეულები ტუტეში ცუდად იხსნება. ამიტომ რკინის დამცველი აფსკები კარგად ინახება ტუტე ხსნარებში და კოროზიის სიჩქარეც მინიმალურია (ნახ. VIII. 6,ბ). სამაგიეროდ ალუმინის დამცველი აფსკები ტუტეებში კარგად იხსნება ალუმინატების წარმოქმნით და ტუტე არეებში ალუმინის კოროზიის სიჩქარეც საგრძნობლად დიდია (ნახ. VIII. 6.ა).



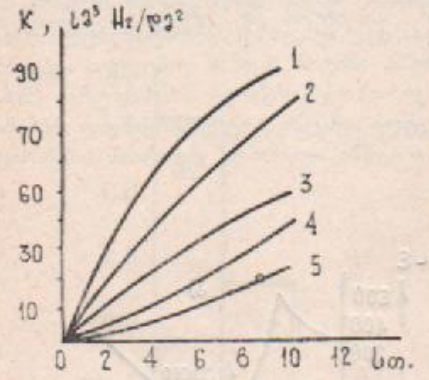

ნახ. VIII. 6. ხსნარის *pH*-ის გავლენა კოროზიის სიჩქარეზე და ელექტროდულ პოტენციალზე: ა) — ალუმინის; ბ) — რკინის.

კოროზიის სიჩქარის მეორე მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს ტემპერატურის აწევა (მცირე გამონაკლისით სხვა გართულებათა შედეგად). სითხის სწრაფი მოძრაობის ფაქტორსაც შეუძლია კოროზიის სიჩქარის ზრდა. ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება მეტად სწრაფი და საშიში ჭ ა ვ ლ უ რ ი კ ო რ ო ზ ი ა.

კოროზიის სიჩქარეზე გავლენას ახდენენ აგრეთვე შინაგანი ფაქტორები: ლითონის შედგენილობა და სტრუქტურა, დეფორმაცია და ძაბვა, ზედაპირის დამუშავება და სხვა (ნახ. VIII. 7).

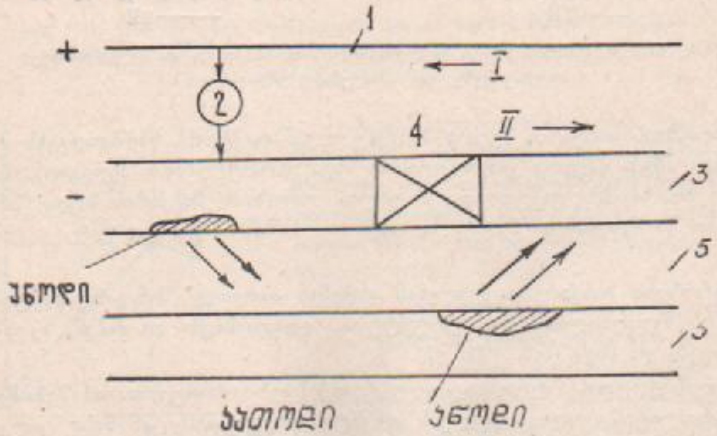
ატმოსფერული კოროზიაც ელექტროქიმიური პროცესია. ამ შემთხვევაში ელექტროლიტის როლს ასრულებს სინესტის თხელი აფსკი ან მისი ცალკეული წვეთები, რომლებიც წარმოიქმნებიან ნესტიან ატმოსფეროში ლითონის ზედაპირზე. 60÷70 პროცენტიანი შეფარდებითი სინესტის დაბლა ლითონების ატმოსფერული კოროზია მიმდინარეობს ძალზე ნელა, ლითონის ზედაპირზე სინესტის

ნაკლებობის გამო. ნიადაგში მიმდინარე ლითონების კოროზიაც ელექტროქიმიური პროცესის თავისებური სახეა და ეწოდება ნ ი ა დ ა გ ი ს კ ო რ ო ზ ი ა. იგი დამოკიდებულია ნიადაგის შედგენილობასა და პირობებზე, განსაკუთრებით სინესტესა და აერაციაზე. ნიადაგის კოროზიული აქტივობის კარგი მაჩვენებელია მისი ელექტროწინაღობა: დიდი ელექტროწინაღობის მქონე ნიადაგები არ იწვევენ ძლიერ კოროზიას და პირიქით — დაბალი ელექტროწინაღობის ნიადაგები ხასიათდებიან მაღალი კოროზიული აქტივობით. ნიადაგის კოროზიაში დიდ როლს ასრულებს მ ო ხ ე ტ ი ა ლ ე ე ლ ე ქ ტ რ უ ლ ი დ ე ნ ე ბ ი, რომლის წყაროებს წარმოადგენენ მუდმივ დენზე მომუშავე დანადგარები: ელექტროშედუღების აპარატურა, ტრამვაი, მეტრო, ელექტრიფიცირებული რკინიგზები და სხვა. მოხეტიალე დენების მოქმედების მექანიზმი ნაჩვენებია VIII. 8 ნახაზზე. დადებითი პოლუსიდან საჰაერო მავთულით დენი მიეწოდება ძრავას და ბრუნდება ლიანდაგებთან წყაროს უარყოფითი პოლუსისაკენ. ლიანდაგების არაერთგვაროვნობის გამო (მაგალითად, მათი შეერთების ადგილები) მასში დენის გავლით წარმოიქმნება შედარებით მცირე ან დაბალი პოტენციალის უბნები (ლიანდაგის ანოდის ან კათოდის უბნები). რადგანაც ლიანდაგი იმყოფება კონტაქტში გამტარ




ნახ. VIII. 7. ფოლად 50-ის (0,5% C) ხვდაპირის დამუშავების გავლენა კოროზიაზე 3%-იან $H_2SO_4$-ის ხსნარში: 1—სილაპავლური დამუშავებით; 2 — საფანტის შეფრქვევით; 3 — ხეხვით; 4 — წრეებით პოლირება; 5 — ელექტროლიტური პოლირება.

არესთან — ნიადაგთან, ამიტომ ყოველ ხელსაყრელ პირობებში წარმოიქმნება შესაძლებლობა დენის გაჟონვისა მიწაში ანოდური უბნიდან და კვლავ მისი დაბრუნება ლიანდაგის კათოდურ უბნებში. რამდენადაც მეტია ლიანდაგისა და მი-




ნახ. VIII.8. მოხეტიალე დენების წარმოქმნა: 1—გამტარი მავთული; 2—ტრანსპორტის ელექტროძრავა; 3—ლიანდაგი; 4—წინაღობა ლიანდაგის გადაბმაში; 5— ნესტიანი გრუნტი; 6 — მიწა.

წის პოტენციალთა სხვაობა და ნაკლებია ნიადაგის წინაღობა, იმდენად მეტია მოხეტიალე დენები, რომლებიც ზოგჯერ აღწევენ 300 ამპერამდე და მოქმედებენ რამდენიმე ათეული კილომეტრის რადიუსზე. თუ მათ მოქმედების სფეროში ხვდებათ ლითონის მილი, რომელიც ნიადაგში დენის გავლას უწევს დაბალ წინააღმდეგობას, მაშინ დენი დროებით გადადის მიწაში და გარკვეულ ადგილზე გამოდის მისგან. მოხეტიალე დენების ნიადაგიდან მილში გადასვლის ადგილი წარმოადგენს კათოდურ უბანს, ხოლო მილიდან ნიადაგში გამოსვლის ადგილი — ანოდურს. ლიანდაგის ანოდური უბნები და მილები ირღვევიან რკინის დაჟანგვის შედეგად. ამ დროს მიმდინარეობს შემდეგი რეაქცია:

$$Fe - 2e = Fe^{2+}.$$

კათოდურ უბნებში აღდგებიან წყალბადის იონები:

$$2H^{+} + 2e = H_2.$$

მოხეტიალე დენების სიდიდე განსაზღვრავს კოროზიის ინტენსიურობასა და კონსტრუქციების რღვევის ხარისხს.

## § VIII.3. მალეგირებელი ელემენტების გავლენა ლითონებისა და შენადნობების კოროზიულ მედეგობაზე

შენადნობების კოროზიული მედეგობა ძირითადად დამოკიდებულია შენადნობის ფუძის ბუნებასა და მის ლეგირებაზე.

ნაკლებად კეთილშობილი ლითონის კეთილშობილით ლეგირებისას შესაბამის არეში ხშირად ადგილი აქვს ნახტომისებურ წარმოქმნებს, კონცენტრაციების განსაზღვრული ჯერადობის დროს. შედეგობის გაუმჯობესება იგრძნობა, როცა ლეგირების პროცესში ორივე ელემენტის ატომთა ჯერადული შეფარდება 8-ის ტოლია, ე. ი. $N/8$, სადაც $N$ მთელი რიცხვია: 1,2,3,4,6.

იგულისხმება, რომ მედეგობის საზღვრების წარმოქმნისას მიმდინარეობს შემდეგი პროცესები: კოროზიული არისა და შენადნობის ურთიერთქმედების შედეგად ადვილხსნადი ატომების ნაწილი სწრაფად გადადის ხსნარში, ხოლო დარჩენილი (ძირითადად, კეთილშობილი ლითონების) ატომები ლითონის ზედაპირზე წარმოქმნიან ბარიერს ანუ დამცველ აფსკს. ექსპერიმენტულად დამტკიცებულია, რომ მთლიანად კეთილშობილი ლითონის ატომებისაგან შემდგარი ფენის ან დამცველი მაკრანირებელი აფსკის წარმოქმნა მიმდინარეობს დროის მეტად მცირე მონაკვეთში.

კეთილშობილი შენადნობის მაღალი კოროზიული მედეგობა დაკავშირებულია მის ატომურ აღნაგობასთან და ძირითადად ელექტრონულ გარსთან, რომელიც განსაზღვრავს ლითონებისა და შენადნობების ქიმიურ და ელექტროქიმიურ თვისებებს. რამდენადაც მეტადაა შეუსებული ელექტრონებით ლითონის ატომების შიგა და გარე ელექტრონული გარსები, იმდენად მეტია მისი კოროზიული მედეგობა. მაგალითად, ოქროსა და პლატინის, რომელთაც გააჩნიათ მაღალი რიგითი ნომერი ელემენტების პერიოდულ სისტემაში, ელექტრონული გარსები შეუსებულია მეტად მჭიდროდ, ამდენად ხასიათდებიან მაღალი კოროზიული მედეგობით.

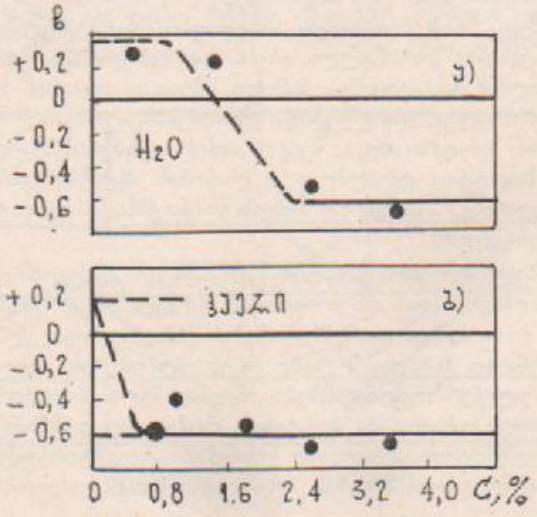
მედეგობის საზღვრები ერცელდება არა მარტო შენადნობების ლეგირების სფეროში უფრო კეთილშობილი ლითონებით, არამედ მას ადგილი აქვს აგრეთვე ისეთ შენადნობებში, რომლის ერთი კომპონენტი ხასიათდება დაპასიების თვი-

სებით ან უფრო სწორად თვითპასივობით (უჟანგავი ფოლადები, რკინა-ქრომიანი და რკინა-ქრომ-ნიკელიანი შენადნობები). მედეგობის ასეთ საზღვრებს ადგილი აქვს სხვა სისტემებშიც, როცა ერთი კომპონენტთაგანი აგრესიული არის ზემოქმედებით წარმოქმნის დამცველ აფსკს, რომელიც ახდენს უხსნადი შეერთების ეკრანირებას. ამის კარგ მაგალითს წარმოადგენს რკინა-სილიციუმის (ფეროსილიციდები), ნიკელ-სილიციუმისა და სხვა შენადნობები.

განვიხილოთ ზოგიერთი ძირითადი ელემენტის გავლენა ლითონების კოროზიულ მედეგობაზე.

ქ რ ო მ ი ს გ ა ვ ლ ე ნ ა. ქრომი მიეკუთვნება იმ ლითონებს, რომლებიც ადვილად დაპასივდებიან დამჟანგველ არეებში უარყოფითი პოტენციალების დადებითად ცვლილებით. მისი რკინაში შეყვანა რკინა-ქრომიან შენადნობებს ანიჭებს უჟანგავ თვისებებს, მაღლა სწევს მის კოროზიულ მედეგობას ატმოსფერულ პირობებსა და დამჟანგველ არეებში; გარდა ამისა, უმჯობესდება ამ შენადნობების ხენჯმედეგობაც. ქრომის შემცველი ფოლადების კოროზიული მედეგობა დამოკიდებულია მასში ქრომისა და ნახშირბადის ოდენობაზე, თერმულ დამუშავებასა და კოროზიული არის შედგენილობაზე (ნახ. VIII. 9).

უფრო დამჟანგველ არეში ელექტროდული პოტენციალი უარყოფითიდან დადებითად იცვლება შენადნობში ქრომის ნაკლები რაოდენობის დროს, მაშინ როცა ჰაერის თანაობით მისი აღნიშნული ცვლილება ხორციელდება 11—14% ქრომის შემცველობისას. 13 — 17 % ქრომის შემცველობა საგრძნობლად მაღლა სწევს ფოლადების კოროზიულ მედეგობას აზოტის მჟავაში. განზავებული 5%-იანი გოგირდისა და მარილმჟავების ხსნარებში რკინა-ქრომის სისტემის ფოლადების კოროზიული მედეგობა უარესდება მასში ქრომის რაოდენობის ზრდის შესაბამისად. ამ მჟავების ზემოქმედებით ზედაპირის დაპასივება სპობს დამცველ აფსკებს, რის შედეგადაც უარესდება ქრომიანი ფოლადების კოროზიული მედეგობა.




ნახ. VIII.9. ნახშირბადის გავლენა რკინა-ქრომიანი შენადნობის ელექტროდული პოტენციალის ცვლილებაზე (13—15% *Cr*-იან და 18—8 ტიპის ქრომ-ნიკელიან ფოლადებზე) რკინის სტანდარტის ნორმალურ ხსნარში, წყალბადის ზეჟანგისა (ა) და ჰაერის (ბ) თანაობით.

ნიკელის გავლენა. ნიკელი თავისთავად ხასიათდება კოროზიული მედეგობით. ის კარგად ეწინააღმდეგება წყლის, მარილებისა და ტუტეების ხსნარების ზემოქმედებას. მისი რკინაში დამატება იწვევს შენადნობის კოროზიული მედეგობის ზრდას მარილმჟავასა და გოგირდმჟავას, აგრეთვე მთელი რიგი ორგანული მჟავების ხსნარებში, ხოლო აზოტმჟავაში იწვევს შენადნობის მედეგობის ნახტომისებურ გაუმჯობესებას. ეს ბოლო შეიმჩნევა რკინაში ნიკელის 1/8 მოლზე მეტი შემცველობის შემთხვევაში. 2/8 მოლის კონცენტრაციის დროს რკინა-ნიკელის შენადნობები იძენენ მეტად მაღალ კოროზიულ მედეგობას მრავალ არესა და გოგირდის განზავებულ მჟავაში.

ნიკელი ქრომისმაგვარად იწვევს ზედაპირის დაპასივებას და ცვლის ელექტროლულ პოტენციალს აზოტის მჟავასა და წყალბადის ზეჟანგის თანაობით მარილებსა და ხსნარებში.

მანგანუმის გავლენა. მანგანუმი რამდენადმე ამცირებს ქრომიანი და ქრომ-ნიკელიანი ფოლადების კოროზიულ მედეგობას დამჟანგველსა და აღმდგენელ არეებში (როცა ისი შეყავთ დიდი რაოდენობით — 8÷16%). მისი შეყვანა ფოლადში ~6%-მდე მცირედ მოქმედებს კოროზიულ მედეგობაზე.

არსებობს მრავალი არე, სადაც ქრომ-მანგანუმ-ნიკელიანი ფოლადები ამჟღავნებენ მაღალ კოროზიულ მედეგობას. ამიტომ ეს ფოლადები ნიკელის მცირე დამატებით (~4—6%) შესაძლოა წარმატებით გამოვიყენოთ ქრომ-ნიკელიანი 18—8 ტიპის ფოლადების მაგივრად.

მოლიბდენის გავლენა. მოლიბდენი დადებითად მოქმედებს ქრომიანი და ქრომ-ნიკელიანი ფოლადების კოროზიულ მედეგობაზე მრავალი აღმდგენელი მჟავების არეში (მარილის, გოგირდის, ფოსფორის, გოგირდოვან, ძმარმჟავასა და სხვ.). მოლიბდენი ხასიათდება დაპასივების მაღალი უნარით არა მარტო დამჟანგველ, არამედ ზოგიერთ აღმდგენელ არეშიც. ქრომსა და ნიკელთან შედარებით მისი დაპასივების უნარიანობა მაღალია და უახლოვდება 18—8 ტიპის ფოლადებს. თუ ამ ტიპის ფოლადებში შეეყვანათ მოლიბდენს, მაშინ მისი დაპასივების აფსკი შედგება 53% $Fe_2O_3$, 32% $Cr_2O_3$ და 12% $MoO_3$-გან. მოლიბდენიანი 18—8 ტიპისა და ნიკელისა და ქრომის სხვა შემცველობის მქონე ფოლადებს ამჟამადაც დიდად იყენებენ პრაქტიკაში.

სპილენძის გავლენა. სპილენძს აქვს დიდი ელექტრული პოტენციალი და გააჩნია საკმაოდ დიდი კოროზიული მედეგობა მთელ რიგ მჟავეებსა, ნეიტრალურ და ტუტე არეებში. აღმდგენელი მჟავები (გოგირდის, ძმრის, ლიმონისა და სხვ.) სპილენძსა და მის შენადნობზე თითქმის სრულიად არ რეაგირებს. მარილის მჟავაში სპილენძის კოროზია მიმდინარეობს დიდი სიჩქარით, ასევე — ამონიუმის ხსნარში. ჰაერისა და დამჟანგველების თანაობით არეში სპილენძის კოროზიული მედეგობა მკვეთრად ეცემა. სპილენძის უკანგავ განსაკუთრებით ქრომ-ნიკელ-მოლიბდენიან ფოლადებზე დამატება ძალზე ზრდის მის კოროზიულ მედეგობას, გოგირდის საშუალო კონცენტრაციის მჟავაში.

ტიტანის გავლენა. ტიტანს აქვს მაღალი კოროზიული მედეგობა ქლორის შემცველ ხსნარებსა და მარილებში. ამიტომ ტიტანიანი ფოლადები გამოიყენება ძირითადად ქლორიდების, ჰიპოქლორიდების, ზღვის წყლისა და სხვა ხსნარებში, სადაც უკანგავ ფოლადებს ახასიათებთ ძლიერი წერტილოვანი კოროზია. ტიტანის დამატება ქრომნიკელიან აუსტენიტურ ფოლადებში თავიდან აცილებს მათ კრისტალთშორისი კოროზიისადმი მგრძნობიარობას, თუმცა იგი რამდენადმე აუარესებს მათ კოროზიულ მედეგობას მდუღარე აზოტმჟავაში და მის

შემცველ არეებში. ტიტანი IX18*H*9*T* ფოლადის შენადნობ ნაკერს დანისებრი ტიპის კოროზიისადმი მიდრეკილებას ანიჭებს ნახშირბადის მაღალი დონის პირობებში (>0,06%).

ნიობიუმის გავლენა. ნიობიუმს გააჩნია მაღალი კოროზიული მედეგობა, უველა კონცენტრაციის მარილის მჟავების ხსნარებში ოთახის ტემპერატურაზე, აგრეთვე 94° C-ზე — 20%-იან გოგირდის მჟავაში. უჟანგავ ფოლადებში მისი დამატება იწვევს კრისტალთშორისი კოროზიის შედეგად რღვევისკენ მიდრეკილების თავიდან აცილებას.

18—8 ტიპის ფოლადებში ნიობიუმის დამატებას თან ახლავს შენადნობ ნაკერის დანისებრი კოროზიისადმი მიდრეკილების ზრდა, მაგრამ უფრო მცირედ, ვიდრე ტიტანის დამატების დროს.

## § VIII.4. კოროზიისაგან დაცვის საშუალებანი

ამჟამად კარგად არის დამუშავებული და ფართოდ გამოყენებული ლითონების კოროზიისაგან დაცვის სხვადასხვა მეთოდი ლითონების ხასიათისა და მათი ექსპლუატაციის პირობების მიხედვით. ძირითადი მეთოდები შემდეგია:

ლითონის ქიმიური შედგენილობის შეცვლა, ე. ი. ლითონში ისეთი კომპონენტების შეყვანა, რომლებიც მოცემულ პირობებში მაღლა სწევენ კოროზიულ მედეგობას, ან ასუფთავებენ მას ისეთი მინარევებისაგან, რომლებიც აჩქარებენ კოროზიას. მაგალითად, დაბალნახშირბადიან ან ნახშირბადიან ფოლადებში (0,2—0,5% C) სპილენძის დამატება 1,5—3-ჯერ ზრდის ფოლადების კოროზიულ მედეგობას. ატმოსფერულ პირობებში უჟანგავი ფოლადები შეიცავენ დიდი რაოდენობით ქრომს (>12%*Cr*), რომელიც ძალზე იოლად გადადის პასიურ მდგომარეობაში და შედის რკინასთან მყარ ხსნარებში.

ლითონების კოროზიის თავიდან აცილება შეიძლება დამცველი დაფარვის მეშვეობით, რომლის სახეები შემდეგია: ა) ლითონური დაფარვა (მოსპილენძება, მოვერცხლვა, მოთუთიება, მოკალა, მონიკელება და სხვ.); ბ) ქიმიური დაფარვა (ჟანგეულების, ფოსფატებისა და სხვა მდგრადი აფსკებით); გ) არალითონური დაფარვა (ლაქით, საღებავით, ფისით, ემალით და სხვ.);

ჩამოთვლილ მეთოდებს კოროზიის დამუხრუჭება შეუძლიათ ლითონის ზედაპირის დაჟანგვით (ნიტრიდები, ქრომატები), ძნელხსნადი შენაერთების აფსკების წარმოქმნით (ფოსფატები) ან ლითონის ზედაპირზე ადსორბციული მოვლენებით (ბენზინის, მჟავას, მარილის), რის შედეგადაც ლითონის პოტენციალი იზრდება და მისი ანოდური ხსნადობა ნელდება.

ლითონური დაფარვა ხდება ლითონის ნაკეთობების ჩაძირვით გამდნარ ლითონში (ცხელი მოკალვა, მოთუთიება), გალვანური და სხვა მეთოდებით, რომელთაგან უფრო ეფექტურია გალვანური მეთოდი, რადგანაც ლითონის მინიმალური ხარჯით იგი საშუალებას გვაძლევს მივიღოთ თანაბარი და სასურველი სისქის მკვრივი დამცველი ფენა.

ლითონურ დაფარვას ხშირად ირჩევენ დასაფარავი ლითონის მიმართ მათი ანოდურობის მიხედვით, ე. ი. მათი ელექტროდული პოტენციალი უნდა იყოს უფრო უარყოფითი, ვიდრე კონსტრუქციის მასალა. მაგალითად, თუთიის დანაფარი ნესტიან ჰაერსა და წყალში ანოდურია რკინის მიმართ.

ამგვარად, დაფარვის ისეთ სახეობებს, რომელთა ელექტროდული პოტენციალი მოცემულ პირობებში უარყოფითია, ვიდრე დასაფარი ლითონისა, ეწოდება ანოდური; დაფარვის იმ სახეებს, რომელთა ელექტროდული პოტენციალი მოცემულ პირობებში უფრო დადებითია, ვიდრე დასაფარი ლითონისა, ეწოდება კათოდური.

მაგალითად, რკინის ნაკეთობაზე თუთიის დანაფარი ნაწილობრივ იშლება და წარმოიქმნება გალვანური წყვილი, სადაც კათოდის როლს ასრულებს რკინა ($\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44$ ვ), ხოლო ანოდისას — თუთია ($\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ ვ). ელექტროლიტის ხსნარში მიმდინარეობს თუთიის ჟანგვა და რკინის არა დაშლა, არამედ აღდგენა. ამგვარად, ანოდური დანაფარი თუთიის დაშლის შემთხვევაშიც კი აგრძელებს დამცველის როლს ძირითადი ლითონის მიმართ. კათოდური დანაფარი კი ძირითადი ლითონის მიმართ ასრულებს პროტექტორის (მფარველის) როლს. მხოლოდ კათოდური დანაფარი, მაგალითად, კალის ფენა ($\varphi^0_{Sn^{2+}/Zn} = -0{,}14$ ვ) რკინაზე ასრულებს დამცველ ფუნქციას მანამ, სანამ მისი მთლიანობა არ დაიშლება. დაშლის შემდეგ კათოდური დანაფარი აჩქარებს რკინის კოროზიას.

ნიკელ-რკინის გალვანურ წყვილში ნიკელი წარმოადგენს კათოდს, მაგრამ რადგანაც გალვანურად დალექილ ნიკელს (თუნდაც 25—30 მიკრონს) ახასიათებს ფორიანობა, ამიტომ ფოლადის კოროზიისაგან უფრო საიმედო დაცვისათვის იგი იფარება სპილენძის ქვეშრით.

ქიმიური დამუშავებისას ლითონის ზედაპირზე წარმოიქმნება ლითონის არესთან ურთიერთქმედების პროდუქტები (ოქსიდები, ფოსფატები, ნიტრიდები და სხვ.), რომლებიც ანიჭებენ ლითონს კოროზიის მიმართ მედეგობას. პრაქტიკაში ხშირად მიმართავენ ზედაპირების ოქსიდირებას, რომელიც შესაძლოა განხორციელდეს როგორც ელექტროქიმიური, ასევე ქიმიური მეთოდით. ამის კარგ მაგალითს წარმოადგენს ლითონის ნაკეთობათა მოსევადება, რაც ხდება 20—60 წუთის განმავლობაში ცხიმგაცლილი და გასუფთავებული ნაკეთობების დუღილით მწვავე ქალიუმის, აზოტმჟავასა და აზოტმჟავან-ტრიუმის ხსნარში. ამის შედეგად ნაკეთობა იღებს ლამაზ შავ ფერს. ისეთ ლითონებს, როგორებიც არიან ტანტალი, ნიობიუმი, ბარიუმი, დაშლისაგან საიმედოდ იცავენ ჟანგეულის აფსკები.

ალუმინის ელექტროქიმიური დაჟანგვა სუსტ ელექტროლიტებში გვაძლევს მთლიან თხელ (<1 მიკრონზე) და ძალზე მკვრივ ჟანგეულის აფსკს, რომელსაც ახასიათებს საკმაოდ დიდი გამჭოლი ძაბვა. ასეთი ჟანგეულის ფენის ელექტროიზოლაციურმა თვისებამ განაპირობა ალუმინის გამოყენება ელექტროლიტურ კონდენსატორებში, რომელთაც მის მცირე ზომებთან ერთად გააჩნიათ საკმაოდ მაღალი ტევადობა.

ფოსფატირების პროცესში — მანგანუმის, თუთიის ან სხვა ფოსფორის მჟავების, მარილების ცხელ ხსნარებში ნაკეთობათა დამუშავების დროს ნაკეთობათა ზედაპირზე წარმოიქმნება აფსკი, რომელსაც ახასიათებს არა მხოლოდ კოროზიული მედეგობა, არამედ მაღალი ელექტროიზოლაციური თვისებებიც.

დამუშავების სხვა მეთოდებიდან შეიძლება აღვნიშნოთ ალიტირება, რომელიც მდგომარეობს რკინის ან ლითონის ზედაპირის ლითონური ალუმინით გაჯერებაში, რაც მას ანიჭებს მხურვალმედეგობას.

ატმოსფერული კოროზიიდან დაცვის ყველაზე იაფ და ხელმისაწვდომ მეთოდს წარმოადგენს ლაქებითა და საღებავებით დაფარვა. გარდა ამისა, ფართო გამო-

ყენება ჰპოვა სხვა არალითონურმა დაფარვამაც: ემალირება, პოხვა, აგრეთვე დაფარვა ბიტუმით, რეზინით, კაუჩუკითა და სხვ.

მოხეტიალე დენებისაგან გამოწვეული მიწისქვეშა ლითონის კონსტრუქციების დაშლის საწინააღმდეგოდ გამოიყენება ე ლ ე ქ ტ რ ო დ რ ე ნ აჟ ი. იგი ისევე ეკუთვნის ელექტროქიმიური დაცვის სახეობას და ხორციელდება მიწისქვეშა მოწყობილობათა ანოდური უბნების ლითონური გამტარებით მიერთების წყალობით მოხეტიალე დენების წყაროსთან. ეს განაპირობებს ნიადაგის კოროზიის თავიდან აცილებას.

გარდა ზემოაღნიშნულისა, ატმოსფერულ პირობებსა და ელექტროლიტებში კოროზიული რღვევის დასამუხრუჭებლად მიმართავენ არის დამუშავების სხვადასხვა მეთოდებს. ერთი მათგანია დ ე ა ი რ ა ც ი ა, რაც მდგომარეობს მტკნარი წყლისა და მარილის ნეიტრალური არეების განთავისუფლებაში მასში გახსნილი ჟანგბადისაგან. მაგალითად, საქვაბეებში გამოსაყენებელი წყლის ჟანგბადისაგან გასუფთავება.

დიდი ყურადღება ექცევა სპეციალური ნივთიერებების გამოყენებას, რომლებიც ამუხრუჭებენ კოროზიას. ასეთ ნივთიერებებს ი ნ ჰ ი ბ ი ტ ო რ ე ბ ი ეწოდება. საპოხავ მასალასა ან ზეთებში მათი გამოყენება ზრდის კოროზიის მიმართ ლითონების მედეგობის უნარს.

ნაწილი მეორე

# ღნობითი შედუღების მეჯაღურგიული პროცესები

თავი IX

## ღნობითი შედუღების პროცესში ლითონის ურთიერთქმედება აირებთან

### § IX.1. ზოგადი დებულებანი

როგორც ცნობილია, ლითონებს გააჩნიათ გარემომცველი აირიდან აირების შთანთქმის უნარი. ამ პროცესს ეწოდება სორბცია, რომელიც, თავის მხრივ, აერთიანებს სხვადასხვა პროცესების ჯამს.

აირის მოლეკულებს ან ატომებს შეუძლიათ ლითონის ზედაპირზე კონცენტრირება. ამავე დროს აირის ატომებს აქვთ ლითონში შეღწევის უნარი, სადაც ისინი ნაწილდებიან ასე თუ ისე თანაბრად. პირველ შემთხვევაში ადგილი აქვს ეგრეთწოდებული ადსორბციის, ხოლო მეორე შემთხვევაში — აბსორბციის ანუ გახსნის მოვლენას.

განვიხილოთ ამ ორი ძირითადი მოვლენის საერთო კანონები.

ფიზიკური და ქიმიური ადსორბცია. როგორც პირველ ნაწილში იყო განხილული, მყარი და თხევადი ნივთიერებების ნაწილაკები ერთმანეთს უკავშირდებიან მიზიდულობის ძალებით, რომლებიც ნაწილაკებს შეგნით ერთმანეთთან წონასწორობაში არიან. ზედაპირზე მყოფ ნაწილაკებს გააჩნიათ ზედაპირული ენერგიის ჭარბი მარაგი, რის შედეგადაც ისინი იკავებენ მისი შემხები აირის ატომებს ან მოლეკულებს.

ადსორბირებული აირის მოლეკულები ან ატომები ამცირებენ ზედაპირის თავისუფალ ენერგიას ($G_{ზედ}$). აირის ადსორბციას თანმდევს სითბოს გამოყოფა ($Q_{ად}$), რომლის სიდიდე ტოლია ენტალპიის ცვლილებისა ($\Delta H$) შებრუნებული ნიშნით და ეწოდება ადსორბციის სითბო.

ზედაპირულ ატომებსა და აირის ნაწილაკებს შორის კავშირი, ბუნების მიხედვით, შესაძლოა დაიყოს ორი ტიპის ადსორბციად: ფიზიკური და ქიმიური ადსორბცია, ანუ ქემოსორბცია (ზედაპირული შთანთქმა).

ფიზიკური ადსორბციის სიდიდე უმნიშვნელოდ განპირობებულია მიზიდულობის ფიზიკური ძალებით და ერთგვაროვანი სითხეების ზედაპირზე ორთქლის კონდენსაციის მსგავსია. ამიტომ ამ შემთხვევაში ადსორბციის სითბოს აქვს იგივე განზომილება, რაც კონდენსაციის სითბოს და არ აღემატება რამდენიმე ათას ჯოულ/მოლს (კალ/მოლი). იგი არ არის დამოკიდებული ზედაპირის (ადსორბენტის) ბუნებაზე და მთლიანად განისაზღვრება ადსორბირებული აირით. ფიზიკური ადსორბციის შემთხვევაში აირის ყოველი მოლეკულა, მიაღწევს რა ზედაპირის ნებისმიერ თავისუფალ უბანს, მაგრდება მასზე, რის შედეგადაც მისი სიჩქარე განსაკუთრებით დიდია. მყარი სხეულის ზედაპირი შესაძლოა შეიცვალოს აირის

ადსორბირებული მოლეკულების ერთი ან რამდენიმე ფენით (მ ო ნ ო მ ო ლ ე კ უ ლ უ რ ი და პ ო ლ ი მ ო ლ ე კ უ ლ უ რ ი, ანუ მ რ ა ვ ა ლ ფ ე ნ ო ვ ა ნ ი ა დ ს ო რ ბ ც ი ა).

ქიმიური ადსორბციის შემთხვევაში ადსორბენტის ზედაპირისა და ადსორბირებული აირის ნაწილაკებს შორის, სხვადასხვა ატომის ელექტრონების ურთიერთგაცვლის შედეგად, წარმოიქმნება ნამდვილი ქიმიური ურთიერთქმედების ძალები. ამიტომ ქიმიური ადსორბცია ყოველთვის განისაზღვრება არა მარტო აირის, არამედ ადსორბენტის ბუნებითაც. რადგანაც ქიმიური ადსორბციის ძალები მეტია ფიზიკურზე, ამიტომ ქიმიური ადსორბციის სითბო განიზომება ათეული და ასეული ჯოული/მოლით (კალ/მოლი). ქიმიური ადსორბცია მოითხოვს თავისი წარმოქმნისათვის აქტივაციის ენერგიის $E$-ს გარკვეულ სიდიდეს, ე. ი. ადსორბციის სიდიდე ტემპერატურის ზრდით იზრდება:

$$\frac{dV}{dt} = be^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (IX.1)$$

სადაც $b$ მუდმივაა, $V$—ადსორბირებული აირის მოცულობა.

ქიმიური ადსორბცია იწყება შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე, როცა ფიზიკური ადსორბცია უკვე აღარ შეიმჩნევა. არის გამონაკლისებიც: ადსორბენტის ზედაპირზე ქიმიური კავშირის გაუჯერებელი ძალები შეიძლება იყოს იმდენად დიდი, რომ ზედაპირის თავისუფალ უბანზე მოხვედრილი აირის ყოველი ნაწილაკი ადსორბირდება მასზე. ამ დროს აქტივაციის ენერგია უახლოვდება ნულს და ქიმოსორბციის პროცესი აღწევს დიდ სიდიდეს.

ზედაპირიდან აირის დესორბციის პროცესის აქტივაციის ენერგია ($E'$) ყოველთვის მეტია ადსორბციის აქტივაციის ენერგიაზე

$$E' = E + Q_{ად}. \qquad (IX.2)$$

ქიმიური კავშირის ძალები ექსპონენციალურად სუსტდებიან მანძილის ზრდასთან ერთად და მათი ქმედების რადიუსი არ აღემატება მოლეკულის ზომას, რის შედეგადაც ქიმოსორბცია ყოველთვის მონომოლეკულურია.

გარკვეული წნევისა და ტემპერატურის დროს ზედაპირის შევსების შედეგად ქიმიური ადსორბციის სიჩქარე მცირდება, რადგანაც მცირდება კინეტიკური ენერგიის მქონე მოლეკულების შეჯახების ალბათობა. ზედაპირის თავისუფალ უბნებთან ასეთი შეჯახებების ალბათობა, ჩვეულებრივ, დამოკიდებულია ზედაპირის შევსების ხარისხზე $\Theta$, ე. ი. აირის ადსორბირებული ნაწილაკებით უკვე დაფარული ზედაპირის ნაწილზე.

ქიმიური ადსორბციისა და დესორბციის კინეტიკა რთულდება, რადგანაც $\Theta$-ს ზრდის შესაბამისად იზრდება ან მცირდება $E$ და $E'$-ის მნიშვნელობები. უყოველივე ეს შესაძლოა აიხსნას ზედაპირის არაერთგვაროვნობით, ე. ი. მისი უბნების ადსორბციული უნარის სხვაობით, ან აირის უკვე ადსორბირებული ნაწილაკების ურთიერთქმედებით. ორივე შემთხვევაში ზედაპირის ქიმიური ურთიერთქმედების ძალები აირის ადსორბირებულ ნაწილაკებთან სუსტდება მის შევსებასთან ერთად, რაც ამცირებს და აძნელებს ადსორბციას და პირიქით, ამსუბუქებს და აჩქარებს აირის დესორბციას.

ლითონებზე აირების მოლეკულების ქემოსორბციის შემთხვევაში, არსებული ჰიპოთეზის თანახმად, მიმდინარეობს ლითონის ზედაპირსა და აირის ადსორბირებულ ნაწილაკებს შორის ელექტრონების გაცვლა, ე. ი. ამ გაცვლის მექანიზმი დამოკიდებულია ლითონის ელექტრონულ სტრუქტურაზე. მხოლოდ, ტუ-

ტე და ტუტემიწა ლითონების ზედაპირზე აირების ქიმიური ადსორბციის დროს ზედაპირი გასცემს აირის ადსორბირებული ნაწილაკის ელექტრონებს მხოლოდ მარტივი ვალენტობის $S$ ზონიდან. ამის შედეგად ზედაპირზე წარმოიქმნება უარყოფითად დამუხტული ადსორბირებული ნაწილაკების ფენა, რომელთა ქიმიური კავშირი ლითონის ზედაპირთან ძირითადად იონურია. ზედაპირთან აირის ქემოსორბციაქმნილი ნაწილაკების კავშირი, კერძოდ რკინისა და მ**ხ**ი ჯგუფის ელემენტებისათვის (ნიკელისა და კობალტის), ხორციელდება უმთავრესად ლითონის შეუვსებელი $d$-ზონის ელექტრონებით. ეს კავშირი ძირითადად კოვალენტურია.

როგორც წინა ნაწილში აღვნიშნეთ, სითხის ზედაპირი, ცდილობს რა შეამციროს თავისი თავისუფალი ზედაპირის ენერგიის სიდიდე, თვითნებურად მცირდება მინიმუმამდე. ატომთშორისი ძალების მოქმედებით ზედაპირზე მყოფი ნაწილაკები შეიზიდებიან სითხის მოცულობაში. მრავალკომპონენტიან ხსნარებში იმ ნივთიერების ნაწილაკები, რომელთაც ახასიათებს შედარებით ძლიერი ძალური ველი, შედიან სითხის სიღრმეში, ხოლო ზედაპირზე განლაგდებიან, ანუ ადსორბირდებიან, შედარებით მცირე ინტენსიობის ძალური ველის მქონე ნაწილაკები. კომპონენტის კონცენტრაციის ზრდას ზედაპირზე ეწოდება დადებითი ადსორბცია, ხოლო მის შემცირებას — უარყოფითი ადსორბცია.

ხსნარში გახსნილი ნივთიერების ადსორბცია ცვლის მისი ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდეს: დადებითი ადსორბციის შემთხვევაში ზედაპირული დაჭიმულობა მცირდება, უარყოფითის შემთხვევაში კი — იზრდება. ბინარული ხსნარის ზედაპირულ დაჭიმულობასა ($\sigma$), ტემპერატურასა ($T$) და ზედაპირზე მე-2 გახსნილი ნივთიერების გაჯერებულ კონცენტრაციას ($\Gamma_2'$) შორის დამოკიდებულება გამოისახება ჰიბსის განტოლებით

$$\Gamma_2' = -\frac{f_2 N_2}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial (f_2 N_2)}, \qquad \text{(IX.3)}$$

სადაც $f_2$ და $N_2$ აქტივობის კოეფიციენტი და გახსნილი ნივთიერების მოლური ნაწილია.

თხევად ლითონებში გარე მინარევები არსებითად ცვლიან მათი ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდეს. ამით აიხსნება მკვლევართა გარკვეული ნაწილის მიერ მიღებული შედეგების სხვადასხვაობა, ზოგჯერ წინააღმდეგობრიობაც, რაც თან ახლდა რკინისა და ლითონების ზედაპირულ დაჭიმულობაზე გახსნილი აირების გავლენის შესწავლას.

ქ ე მ ო ს ო რ ბ ც ი ი ს (გ ა ხ ს ნ ა) ა რ ს ი. აღსანიშნავია, რომ „სუფთა ლითონი — აირი" სისტემის ორკომპონენტიანი თერმოდინამიკური მდგომარეობა გულისხმობს ერთდროულად ადსორბირებულ წონასწორობასა და ზედაპირის მიერ შთანთქმული აირის ლითონში გახსნილ აირთან წონასწორობასაც. ამიტომ შეკუმშული ადსორბციის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზის დროს შეიძლება მხედველობაში არ მივიღოთ ზედაპირული მოვლენები და განვიხილოთ მხოლოდ ლითონის მოცულობასა და აირის ფაზას შორის აირის განაწილება, ოღონდ ეს დაუშვებელია ადსორბციის კინეტიკის ან მექანიზმის შესწავლის დროს.

თუ მივიღებთ ლითონში აირის წნევას, ტემპერატურასა და კონცენტრაციას მუდმივ სიდიდედ, მაშინ გვექნება აბსორბციის სამი განტოლება: იზოთერმის, იზობარისა და იზოსტერის.

ორატომიანი აირის მოლეკულურ მდგომარეობაში გახსნისას, მაგალითად, აზოტის გახსნისას წყალში, აირის ხსნარში აქტივობა პროპორციულია მისი

პარციალური წნევისა. განზავებული ხსნარისათვის აქტიურობა შეიძლება შეიცვალოს გახსნილი აირის კონცენტრაციებით (ჰენრის კანონი).

სივერტსმა და მისმა თანამშრომლებმა დაგვანახეს, რომ აზოტის ან წყალბადის ლითონში ხსნადობა მუდმივ ტემპერატურაზე პირდაპირპროპორციულია ქვადრატული ფესვისა მათი პარციალური წნევის სიდიდიდან (სივერტსის კანონი). ასეთი დამოკიდებულების ხასიათი აიხსნება აირის ორატომიანი მოლეკულის დისოციაციითა და ატომურ მდგომარეობაში ლითონში მისი ხსნადობით. სინამდვილეში ორფაზიანი „ლითონი-აირის“ სისტემის შემთხვევაში წონასწორობა შესაძლოა გამოისახოს შემდეგი ტოლობით

$$\Gamma_{\text{გ(აირი)}} = 2\,\Gamma_{\text{(ლითონი)}}$$
$$Q_{\Gamma\,\text{(ლითონი)}} = k\,p_{\Gamma_2}^{0,5} \qquad \text{(IX.4)}$$

სივერტსის კანონი წარმოადგენს ჰენრის კანონის კერძო შემთხვევას.

სტანდარტულ მდგომარეობად ხელსაყრელია მივიღოთ 1%-იანი იდეალური ხსნარი, რომელიც ექვემდებარება ჰენრის კანონს (სივერტსის კანონის ფორმაში), იმ დაშვებით, რომ გახსნილი აირის აქტიურობა ტოლი უნდა იყოს მისი პროცენტული კონცენტრაციისა, როცა ბოლო ისწრაფვის ნულისაკენ. ასეთი სტანდარტული მდგომარეობის დაშვება წარმოადგენს პიპოთეზას, რადგანაც ნორმალურ პირობებში აზოტისა და წყალბადის ხსნადობა ლითონებში ჩვეულებრივად გაცილებით დაბალია, ხოლო თუ ის მაინც ხანდახან აღწევს ამ მნიშვნელობებს, მაშინ შესაძლოა ჰენრის კანონი არც იცვლებოდეს. ორატომიანი აირების აბსორბციის იზოთერმის განტოლების გარდაქმნის შედეგად ვიღებთ

$$f_\Gamma \cdot [C_\Gamma\,\%] = k_\Gamma\,p_\Gamma^{0,5}. \qquad \text{(IX. 5)}$$

აქტივობის კოეფიციენტი $f_\Gamma$ ახასიათებს მოცემულ შემადგენლობაში აირების ლითონში ხსნადობის გადახრას სივერტსის კანონიდან.

ლითონით აირების აბსორბციას თან ახლავს სისტემის ენტალპიის ცვლილება. მუდმივ ტემპერატურაზე სტანდარტული ენტალპიის ცვლილებას ($\Delta H^\circ_T$) შებრუნებული ნიშნით ეწოდება გახსნის იზოთერმული ან აბსორბციის სითბო ($-Q_{ხ}$). გარკვეულ ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელშიაც ლითონის კრისტალური აღნაგობა და ფიზიკური მდგომარეობა არ იცვლება, $Q_{ხ}$-ის მნიშვნელობა იქნება

$$Q_{ხ} = \frac{4{,}574\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2} \cdot \lg \frac{p_1}{p_2}, \qquad \text{(IX. 6)}$$

სადაც $p_1$ და $p_2$ წნევის წონასწორული მნიშვნელობებია $T_1$ და $T_2$ ტემპერატურებზე, რომლებიც განსაზღვრულია იზოსტერებით, ე. ი. გახსნილი აირის მუდმივი კონცენტრაციით.

ლითონში გახსნილი აირის აბსორბციის სითბოს ჯამი შედგება აიროვან ფაზაში აირის დისოციაციის სითბოსა $D_ბ$ და ლითონში აირის ატომების გახსნის სითბოსაგან $D_ა$

$$Q_{ხ} = D_ბ + D_ა.$$

მოცულობაში აირის დისოციაცია მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმით, ამიტომ $D_ბ$ სიდიდე ყოველთვის უარყოფითია, გახსნის სითბო კი დადებითი. ამის გამო $Q_{ხ}$ შესაძლოა იყოს როგორც დადებითი, ასევე უარყოფითი. ლითონებში აირების გახსნის პროცესი იყოფა რამდენიმე ელემენტარულ სტადიად:

1) ლითონის ზედაპირზე აირის ფაზიდან ნაწილაკების გადასვლა;

2) ამ ზედაპირზე აირის ადსორბცია, რომელიც მიმდინარეობს დისოციაციითა და ზოგიერთ შესაფერის შემთხვევაში — ლითონის ერთ-ერთი კომპონენტისა და აირის ქიმიური ნაერთის წარმოქმნით;

3) ადსორბირებული ატომების გადასვლა ზედაპირიდან ხსნარში;

**4) ლითონის ზედაპირიდან მისსავე მოცულობაში გახსნილი ატომების გადასვლა არის კონცენტრაციის გათანაბრების მიზნით.**

ეს პროცესი ხორციელდება მყარ ლითონებში აირის ნაწილაკების ატომური დიფუზიითა და თხევადში — კონვექციური დიფუზიის მეშვეობით.

დესორბციის პროცესის კინეტიკა. ორივე შემთხვევაში პროცესის სიჩქარის ჯამი ლიმიტირებული იქნება და განისაზღვრება პროცესის უველაზე ნელი სიჩქარის მქონე სტადიით.

ლითონის ზედაპირზე და ზედაპირიდან აირის ნაწილაკების გადასვლის სიჩქარე (გაანგარიშებული აირების მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიის ცნობილი განტოლებებით) ძალზე დიდია და საერთოდ არ განსაზღვრავს ხსნადობის კინეტიკას. ამიტომ სორბციული და დესორბციული პროცესების კინეტიკის ანალიზი არსებითად დაიყვანება პროცესების სიჩქარეების დაყოფამდე: ა) სიჩქარეები, რომლებიც მიმდინარეობენ გამყოფ ზედაპირზე (ადსორბცია ან დესორბცია) და ბ) ლითონის მოცულობაში ზედაპირიდან ან პირიქით აირის მასის გადატანის სიჩქარე.

აირის ატომების მასის გადატანა ან დიფუზია მყარ ლითონებში მიმდინარეობს სრულიად განსხვავებულად, ვიდრე თხევადში. მყარ ლითონებში გახსნილი აირის ატომები ლითონის მოცულობაში გადაადგილდებიან კრისტალური გისოსის ერთი კვანძთაშორისი მდგომარეობიდან მეორეში. მათი გადანაწილების შედეგად თხევად ლითონებში კი გახსნილი აირის კონცენტრაციის გათანაბრება მიიღწევა ძირითადად ადსორბენტის ცალკეული მოცულობის გადაადგილებით. ამიტომ საჭიროა ცალ-ცალკე განვიხილოთ აირების ხსნადობის კინეტიკა მყარ და თხევად ლითონებში.

მყარ ლითონებში აირების ხსნადობის სიჩქარე. აირის დიფუზიის სიჩქარე დიფუზიის მიმართულების პერპენდიკულარული ერთეული ფართობის მქონე განივკვეთში გამოიანგარიშება ფიკის განტოლებით. სტაციონარული ნაკადისათვის (ფიკის პირველი კანონი) იქნება

$$P = -D\frac{\partial c}{\partial x},$$

არასტაციონარული ნაკადისათვის (ფიკის მეორე კანონი)

$$P = -D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

დიფუზიის კოეფიციენტის $D$ სიდიდე, გამოსახული სმ²/წმი, ტემპერატურისაგან ექსპონენციალურად იცვლება. განზავებული ხსნარებისათვის (მაგ., აზოტისა და წყალბადის ხსნარები ლითონში) დიფუზიის კოეფიციენტი არ არის დამოკიდებული გახსნილი აირის კონცენტრაციაზე, რაც აადვილებს ექსპერიმენტების რეზულტატების მათემატიკურ დამუშავებას.

ფიკის პირველ კანონს იყენებენ ლითონების შეღწევადობის განსასაზღვრავად, რომლის დროსაც ზომავენ დროის ერთეულში გარკვეული სისქის ლითო-

ნის დიაფრაგმის ზედაპირის (აღებული ფართობის) გავლით დიფუზირებული აირის რაოდენობას მუდმივი ტემპერატურისა და დიაფრაგმის სხვადასხვა მხარეს წნევის მკვეთრი დაქვეითების პირობებში.

დავუშვათ, რომ მემბრანის ერთ მხარეს აირის წნევა ($P_1$) მეტია, ვიდრე მეორე მხარეს ($p_2$), და ეს სხვაობა მუდმივია. გარკვეული დროის შემდეგ დიფუზიური ნაკადი და აირის კონცენტრაცია მემბრანის ორივე, საპირისპირო ზედაპირზე $c_1$ და $c_2$ მიაღწევს მუდმივ სიდიდეს. სივერტსის განტოლების თანახმად,

$$c_1 = S\sqrt{p_1}, \text{ და } c_2 = S\sqrt{p_2}.$$

აქედან

$$P = -D\frac{(c_1 - c_2)}{\Delta x} = -DS\frac{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}}{\Delta x}. \qquad (IX.8)$$

სადაც $\Delta x$ მემბრანის სისქეა; $S$—ატმოსფერულ წნევაზე მემბრანის მასალაში აირის ხსნადობა. ზოგადად, (IX. 8) განტოლება გამოისახება შემდეგნაირად

$$P = kDS, \qquad (IX.9)$$

სადაც პროპორციულობის კოეფიციენტის სიდიდე $K$ დამოკიდებულია მემბრანის სისქესა და $S$-ის განზომილების შერჩევაზე. შეღწევადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ატარებს ექსპონენციალურ ხასიათს

$$P = P_0 \exp\left\{\frac{-Ep}{RT}\right\}. \qquad (IX.10)$$

სადაც $E_p$ შეღწევადობის პროცესის აქტივაციის ენერგიაა, გამოსახული ჯოული/მოლით (კალ/გრ. მოლი).

თ ხ ე ვ ა დ ლ ი თ ო ნ ე ბ ი ში ა ი რ ე ბ ი ს ხ ს ნ ა დ ო ბ ი ს ს ი ჩ ქ ა რ ე. ძირითადი მათემატიკური დამოკიდებულება, რომლითაც ხასიათდება გახსნილი აირის გადატანის სიჩქარე სითხის ზედაპირიდან ლითონის მოცულობაში— ადსორბციის დროს, და ლითონის მოცულობიდან ზედაპირზე — დესორბციის დროს, გამომდინარეობს თეთ სითხეში გახსნილი ნივთიერების დიფუზიის სიჩქარის მუდმივას განმარტებიდან; მასში კონვექტური (ცერძოდ, ტურბულენტური) ნაკადის არსებობის შემთხვევაში.

$$\frac{dc}{dt} = \alpha \cdot \frac{E}{V_{\text{ლ}}}(c_1 - c_2), \qquad (IX.11)$$

სადაც $\alpha$ არის ნივთიერებათა მასის გადატანის სიჩქარის კოეფიციენტი, სმ/წმ;

$E$—აირ-ლითონის გამყოფი ზედაპირის ფართობი;

$V_{\text{ლ}}$—ლითონის მოცულობა;

$c_1 - c_2$—კონცენტრაციის გრადიენტი; ჩვენს შემთხვევაში—ლითონის მოცულობასა და მის ზედაპირზე გახსნილი აირის კონცენტრაციათა სხვაობა.

ადსორბციის შემთხვევაში, როცა მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს ლითონის მოცულობაში აირის მასის გადატანის სიჩქარე, ლითონის ზედაპირი გაჯერებულია გასახსნელი აირით, ამ უკანასკნელის პარციალური წნევისა და ტემპერატურის პირობებში ($c_{\text{ზ.ფ}}$). ასეთ შემთხვევაში გვაქვს

$$\frac{dc}{dt} = \alpha\frac{E}{V_{\text{ლ}}}(c_{\text{ზ.ფ}} - c). \qquad (IX.12)$$

ინტეგრირების შედეგად მივიღებთ

$$\lg \frac{c_{s=x} - c}{c_{s=x} - c_0} = -\frac{1}{2.3} \alpha \frac{F}{V_c} t. \qquad \text{(IX 13)}$$

თუ დავუშვებთ, რომ აირის მასის გადატანა ლითონის მოცულობიდან ზედაპირზე და პირიქით ლიმიტირდება გახსნილ ნივთიერებათა ატომების დიფუზიით ლითონის ზედაპირზე არსებული უძრავი ფენით (რომელიც არ იღებს მონაწილეობას ლითონის საერთო მოძრაობაში), ხოლო ლითონის დანარჩენ მოცულობაში კონცენტრაციის მყისიერი გათანაბრება ხდება ხსნარის მოძრაობის ხარჯზე, მაშინ

$$\alpha = \frac{D}{\delta}, \qquad \text{(IX.14)}$$

სადაც $D$ არის გახსნილი აირის ატომების დიფუზიის კოეფიციენტი;

$\delta$ —ზედაპირული უძრავი ფენის საანგარიშო სისქე, რომელიც დამოკიდებულია სითხის მოძრაობის ინტენსივობაზე.

საბოლოო განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$\lg \frac{c_{s=x} - c}{c_{s=x} - c_0} = -\frac{1}{2.3} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \frac{F}{V_c} \cdot t. \qquad \text{(IX.15)}$$

(IX.13) და (IX.15) განტოლებები მართებულია დესორბციის პროცესის კინეტიკის აღწერისათვის, რომლის დროსაც $c_{s=x} = c_{s=0}$.

## § IX.2. აზოტი თხევად ლითონსა და შენადნურ ნაკერში

დაბალნახშირბადიანი და მცირედლეგირებული ფოლადების შენადნურ ნაკერებში აზოტი, როგორც მავნე მინარევი, იწვევს ნაკერის პლასტიკურობის დაცემას და შედუღების აბაზანის გადაჯერების შემთხვევაში შენადნური ნაკერის ფორიანობის ზრდას. ამიტომ შენადნურ ნაკერში აზოტის მოცილება წარმოადგენს ერთ-ერთ რთულ პრობლემას, განსაკუთრებით ღია რკალით შედუღების მეტალურგიაში.

თანამედროვე შეხედულების თანახმად, აზოტი ლითონში იმყოფება ატომების, ატომებისაგან შემდგარი დაჯგუფებების ან დამოუკიდებელი ნიტრიდების ფაზის სახით.

ლითონში აზოტის ხსნადობა დიდად არის დამოკიდებული ტემპერატურასა და მინარევების არსებობაზე. მოცულობაცენტრებულ გისოსის მქონე მყარ რკინაში აზოტის ხსნადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე გამოისახება განტოლებით

$$\lg [N\,\%] = -\frac{1,575}{t} - 1,010. \qquad \text{(IX.16)}$$

$\gamma$-რკინისათვის, რომელსაც გააჩნია წახნაგდაცენტრებული კუბური გისოსი, ეს დამოკიდებულება იქნება

$$\lg [N\%] = \frac{420}{t} - 1,932. \qquad \text{(I X.17)}$$

$\alpha$-და $\gamma$-რკინაში აზოტის ხსნადობა ტემპერატურის აწევით იზრდება.

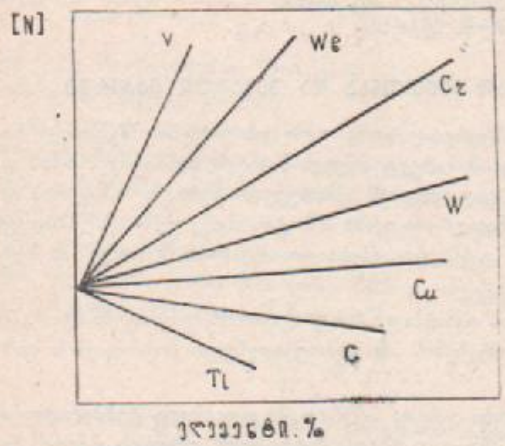
დნობის ტემპერატურაზე თხევად რკინაში აზოტის ხსნადობა შეადგენს დაახლოებით 0,040%. დადგენილია, რომ აზოტის წონასწორული კონცენტრაცია თხევად რკინაში პროპორციულია კვადრატული ფესვისა პარციალური წნევიდან, ე. ი. იგი ემორჩილება სივერტსის კანონს

$$[N] = K_N \sqrt{p_{N_2}}, \qquad \text{(IX.18)}$$

სადაც $K_N$ არის პროპორციულობის კოეფიციენტი;

$p_{N_2}$ — აზოტის პარციალური წნევა.

თხევადი ლითონის ზედაპირზე აზოტის მოლეკულები განიცდიან ატომებად დისოციაციას, რის შემდეგაც იხსნებიან მასში და წარმოქმნიან ლითონურ კავშირს Fe—N სისტემაში. აზოტი აძლევს თავის საგალენტო ელექტრონებს „ელექტრონული აირის" საერთო მასას და ნაწილობრივ ატარებს იონურ ფორმას. აზოტის ატომების კავშირის ხასიათი რკინის მეზობელ ატომებთან ჯერჯერობით ბოლომდე დადგენილი არ არის. აზოტის ხსნადობა დიდად არის დამოკიდებული ლითონის შედგენილობასა და ტემპერატურაზე. IX.1 ნახაზზე ნაჩვენებია სხვადასხვა ელემენტების გავლენა რკინაში აზოტის ხსნადობაზე მოცემული ტემპერატურისა და წნევის პირობებში. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ნახშირბადი, სილიციუმი და ტიტანი დაბლა სცემენ აზოტის ხსნადობას, ხოლო მაგნიუმი, ქრომი, ვანადიუმი და ნიობიუმი — ზრდიან; ვოლფრამი, მოლიბდენი და ალუმინი კი მცირე გავლენას ახდენენ მის ხსნადობაზე.




ნახ. IX.1. აზოტის ხსნადობა თხევად ბინარულ Fe—Mn შენადნობებში 1870° K და 1 ატ აზოტის წნევაზე.

ვანგბადის გავლენა თხევად რკინაში აზოტის ხსნადობაზე ჯერჯერობით საბოლოოდ დადგენილი არ არის; არსებობს ურთიერთსაწინააღმდეგო მოსაზრებანიც. უკანასკნელ წლებში ჩატარებული გამოკვლევები გვიჩვენებენ, რომ ჟანგბადი და გოგირდი, რომლებიც წარმოადგენენ ზედაპირულ-აქტიურ ელემენტებს, რკინაში დაბლა სწევენ აზოტის შთანთქმის სიჩქარეს. აზოტი გვევლინება ზედაპირულ-აქტიურ ელემენტად სუფთა რკინასა და რკინა-ნახშირბადის შენადნობებში, მაგრამ მისი აქტიურობა გაცილებით დაბალია, ვიდრე ჟანგბადისა. ამის შედეგად ჟანგბადი და რკინასთან მისი კომპლექსური ნაერთები ავსებენ ზედაპირზე არსებულ „ვაკანტურ" ადგილებს, რითაც ხელს უშლიან აზოტის ადსორბციას. აზოტის რკინაში დიფუზიის კოეფიციენტის $D_N$ შეფარდება დიფუზიური ფენის სისქესთან $\delta$, ჟანგბადის 0,01—0,020% შემცველობის შემთხვევაში, შეადგენს $5.10^{-3}$ სმ/წამი, ხოლო ჟანგბადის 0,15—0,24% შემცველობის დროს — $4.10^{-4}$ სმ/წამი. თხევად ლითონში ჟანგბადის უფრო მეტი რაოდენობის შემთხვევაში წარმოიქმნება ჟანგეულის წიდის თხელი აფსკი, რომელიც ხელს

უშლის აზოტის შეღწევას ლითონში, რადგანაც აზოტის დიფუზიის სიჩქარე თხევად წიდაში ერთი-ორი წყობით ნაკლებია, ვიდრე თხევად ლითონში.

თხევადი ლითონის აზოტით გაჯერებისა და აზოტის გამოყოფის პროცესზე დიდ გავლენას ახდენს ნახშირბადის დაჟანგვა. ლითონის ზედაპირზე ნახშირჟანგის წარმოქმნა დაბლა სწევს აზოტის პარციალურ წნევას, წინააღმდეგობას უწევს მის კონტაქტს ლითონთან და ამცირებს აზოტის ადსორბციის სიჩქარეს, ე. ი. ლითონში მცირე ნახშირბადის არსებობის შემთხვევაში აზოტის ადსორბცია იზრდება. მაგრამ, როგორც ცდებით დამტკიცებულია, ლითონში ნახშირბადის 15%-ით შემცველობის ქვევით თავს იჩენს ჟანგბადის გავლენა, როგორც ზედაპირულ-აქტიური ელემენტისა, რის შედეგადაც აზოტის ადსორბციის სიჩქარე კვლავ მცირდება. ზოგიერთი მკვლევარი თვლის, რომ გამდნარი ლითონის მიერ აზოტის შთანთქმის აქტივობა განისაზღვრება ზედაპირული ფენიდან ლითონის სილრმეში დიფუზიის მეშვეობით აზოტის ატომების გადატანის სიჩქარით. უკანასკნელი მონაცემებით, ფოლადის დნობისას ჩვეულებრივი ტემპერატურების შემთხვევაში აზოტის შთანთქმისა და გამოყოფის პროცესები განისაზღვრებიან ძირითადად ლითონის ზედაპირულ ფენაზე აზოტის ადსორბციის კინეტიკით. წონასწორობის მუდმივას $K_N$ დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან აღიწერება შემდეგი განტოლებით

$$\lg K_N = -\frac{634}{T} - 1{,}06. \qquad \text{(IX.18)}$$

მოლეკულური აზოტის ხსნადობა თხევად ლითონში 1970 ÷ 2870°K ტემპერატურულ ინტერვალში აღიწერება განტოლებით

$$\lg S_N = -\frac{1130}{T} - 0{,}77 + \frac{1}{2}\lg\left(1 - \frac{P_{Fe}}{P}\right), \qquad \text{(IX.19)}$$

სადაც $P_{Fe}$ არის რკინის ორთქლის დრეკადობა მოცემულ ტემპერატურაზე;

$P$ — ბარომეტრული წნევა;

$T$ — ტემპერატურა.

თხევად რკინაში აზოტის მაქსიმალური ხსნადობა — დაახლოებით 0,056 ÷ 0,059% — შეიმჩნევა 2570 ÷ 1670°C ტემპერატურულ ინტერვალში.

მოლეკულური აზოტის დისოციაცია საგრძნობლად აჩქარებს მის ხსნადობას. ნ. მ. ჩუიკომ შეიმუშავა აზოტისა და წყალბადის ხსნადობის საანგარიშო ფორმულა, სადაც გათვალისწინებულია რკალში აირის მოლეკულების დისოციაციის ხარისხი:

$$[N] = K_N \sqrt{P^{1+\alpha}_{N/N_2}}; \qquad \text{(IX.20)}$$

$$[H] = K_H \sqrt{P^{1+\alpha}_{H/H_2}}, \qquad \text{(IX.21)}$$

სადაც $P_{N,N_2}$ და $P_{H/H_2}$ ატომური და მოლეკულური აირების საერთო პარციალური წნევაა;

$\alpha$-მოლეკულური აირების დისოციაციის ხარისხი.

ვ. ი. ივოისკის გაანგარიშებით, ატომური აზოტის ხსნადობის სიჩქარე $e^{\frac{9000}{RT}} \approx e^{18}$-ჯერ მეტია, ვიდრე მოლეკულურისა. ეს, რა თქმა უნდა, დიდ გავლენას ახდენს რკალით შედუღების პროცესის დროს ლითონისა და აზოტის

ურთიერთქმედების კინეტიკაზე. იაპონელმა მკვლევარებმა დაადგინეს, რომ ეოლ-ფრამის ელექტროდის მეშვეობით $Ar+N_2$ ატმოსფეროში გამდნარ სუფთა რკინაში აზოტი იზრდება $\sqrt{P_{N_2}}$-ის პროპორციულად $P_{N_2}\approx 0{,}4$ კილო ნიუტონი/მ², რის შედეგადაც იგი სტაბილური ხდება (0,004 % $N_2$ არგონში). ეს მოვლენა აიხსნება რკალურ განმუხტვაში აზოტის აქტივაციითა და რკალის ატმოსფეროში ატომური აზოტის ზრდით.

როგორც აღვნიშნეთ, ნახშირბადიანი ფოლადების შენადნობ ნაკერებში აზოტი მავნე მინარევია, სამაგიეროდ ლეგირებულ — უმთავრესად ქრომნიკელიან და ქრომნიკელმანგანუმიან ლითონებში იგი გვევლინება მალეგირებელ ელემენტად, რომელიც ზრდის აუსტენიტის მდგრადობას. ღია რკალით შედუღების პროცესში აზოტის ძირითად წყაროს წარმოადგენს ჰაერი.

შედუღების პირობებისა და მეთოდების მიხედვით შენადნობ ნაკერში აზოტის ოდენობის ცვლილების ზღვრები დიდია. მაგალითად, მცირენახშირბადიანი ფოლადების მავთულით ან ღეროებით რკალური შედუღებისას იგი იცვლება 0,08÷0,228% ზღვრებში; დაფარული ელექტროდებით შედუღებისას — 0,01÷÷0,04% ზღვრებში; არგონსა და $CO_2$-ში — 0,02÷0,03%-მდე; ფლუსის ქვეშ <0,01%; ფხვნილგუდა მავთულით ღია რკალური შედუღებისას — 0,015÷÷0,4%-მდე და ა. შ.

მავთულში ან დანაფარში ნახშირბადის შემცველობის ზრდა იწვევს შენადნობი ნაკერის ლითონში აზოტის შემცირებას. ამ შემთხვევაშიც ნახშირბადის ჟანგვა წვეთში ან შედუღების აბაზანაში ამცირებს აზოტის ადსორბციას. ამიტომ შენადნობ ნაკერში ნახშირბადის ზრდით შეგვიძლია შევამციროთ ფორიანობისაკენ მისი მიდრეკილება.

4%-მდე მანგანუმის შემცველობა იწვევს ლითონში აზოტის კონცენტრაციის შემცირებას, ხოლო მავთულში ან დანაფარში მისი შემდგომი ზრდა ზრდის ნაკერში აზოტის ოდენობას, რაც დაკავშირებულია ნიტრიდების წარმოქმნასა და ლითონის სტრუქტურის ცვლილებასთან. ანალოგიურად მანგანუმისა, ელექტროდის მავთულში სილიციუმის 4%-მდე არსებობა გავლენას ახდენს რკინაში აზოტის ხსნადობაზე და იწვევს ნაკერში მის შემცირებას.

ქრომით ან მოლიბდენით ლეგირება საგრძნობლად ზრდის ნაკერში აზოტის შემცველობას; ვანადიუმი უმნიშვნელო გავლენას ახდენს მის ხსნადობაზე.

ტიტანი ამცირებს ნაკერში აზოტის შემცველობას. ცირკონიუმი ან ალუმინი პირიქით — ზრდის. ამ უკანასკნელთ ახასიათებთ დიდი ნათესაობა აზოტთან და გარკვეულ პირობებში წარმოქმნიან დამოუკიდებელ ნიტრიდულ ფაზებს.

ნაკერში აზოტის საბოლოო რაოდენობაზე გავლენას ახდენს ლითონის არა მარტო ლეგირება, არამედ სხვა ფაქტორებიც; მაგალითად, ელემენტების ჟანგბადთან ნათესაობა, წიდის ფაზის წარმოქმნა და მისი თვისებები, ნიტრიდის თვისებები, რკალური განმუხტვის მახასიათებლების ცვლილება, შედუღების რეჟიმი, ატმოსფეროს თვისება და პროცესის სხვა ტექნოლოგიური თავისებურებანი.

აზოტის პარციალური წნევის ზრდა Ar, $CO_2$ ან $O_2$ ნარევში იწვევს ლითონში მის ზრდას. ჯერ კიდევ ადრინდელი გამოკვლევებით დამტკიცებულ იქნა, რომ მცირენახშირბადიანი მავთულით ჰაერზე შედუღების შემთხვევაში აზოტის შემცველობა ნაკერში უფრო მაღალი იყო (0,128% $N_2$), ვიდრე იგივე რეჟიმის პირობებში სუფთა აზოტში (0,031% $N_2$). ნაკერის ლითონის გაჯერება აზოტით ხდება უფრო ინტენსიურად $Ar+NH_3$ ნარევში შედუღების დროს, ვიდრე $Ar+$ $+N_2+H_2$ ნარევში.

ჰაერის ან აზოტის ატმოსფეროში მცირენახშირბადიანი ან უჟანგაო ლითონების შედუღების დროს (უკუპოლარობა) დენის ზრდა იწვევს ნაკერში აზოტის შემცირებას და, პირიქით, რკალის ძაბვის ზრდა იწვევს აზოტის ზრდას. უკუპოლარული დენით შედუღების პროცესში დენის ცვლილება პრაქტიკულად არ მოქმედებს ელექტროდის წვეთში აზოტის რაოდენობაზე მაშინ, როცა პირდაპირი პოლარობის დროს დენის ზრდა იწვევს წვეთში აზოტის ზრდას. ეს მოვლენა აიხსნება იმით, რომ შედუღების პროცესში აზოტი შეიძლება ადსორბირდეს თხევადი ლითონის ზედაპირზე არა მხოლოდ ნეიტრალური ნაწილაკების, არამედ დადებითი იონების სახითაც. კათოდური ძაბვის მკვეთრი დაქვეითების არეში ელექტრონები იწვევს აზოტის ატომების იონიზაციას და ამით ხელს უწყობენ მის ხსნადობას. ზოგიერთი მკვლევარის აზრით, კათოდის ირგვლივ წარმოიქმნება ელექტრონული ღრუბელი, რომელიც წინააღმდეგობას უწევს დადებითი იონების წარმოქმნას და ამცირებს მის ხსნადობას კათოდზე.

ცვლადი დენით შედუღების დროს პოლარობის ცვლილება შლის ელექტრონების ღრუბელს, რაც ზრდის კათოდური ძაბვის მკვეთრი დაქვეითების არეში დადებითი იონების წარმოქმნისა და თხევად ლითონში მათი ხსნადობის შესაძლებლობას.

ცნობილია, რომ შედუღების პირობები დიდ გავლენას ახდენს რკალისა და ლითონის ტემპერატურაზე, რკალში აირების დისოციაციის ხარისხსა და ელექტროდის მიმდებარე არეებში მათ პარციალურ წნევაზე, ლითონის გარემოსთან ურთიერთქმედების დროსა და ურთიერთქმედების ზედაპირის სიდიდეზე.

რკალური შედუღების თავისებურებას წარმოადგენს ელექტროდისა და აბაზანის ლითონის კონტაქტი აირებთან, რომლებიც გახურებულნი არიან თხევადი ლითონის ტემპერატურის ზემოთ. ამ დროს აზოტი ნაწილობრივ დისოცირებს. ატომური აზოტი აირის ნაკადთან ერთად ხვდება შედარებით ცივი ლითონის ზედაპირზე, სადაც ვერ ასწრებს მთლიანად მოლეკულად ასოცირებას. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ატომური აზოტის შთანთქმის სიჩქარე გაცილებით უფრო დიდია, ვიდრე მოლეკულურისა, რის შედეგადაც, თუნდაც ურთიერთქმედების ძალზე მცირე დროის მონაკვეთში, ლითონის წვეთი ასწრებს მის შთანთქმას დიდი რაოდენობით.

ფლუსით, დაფარვით ან აირის ნაკადის მეშვეობით რკალის ატმოსფეროს სრული დაცვის შემთხვევაში მასში მაინც ხვდება ჰაერის გარკვეული რაოდენობა. ჰაერში, აზოტისა და ჟანგბადის ნარევში ან ჟანგბადის შემცველ აირებში შედუღების დროს მცირენახშირბადიანი ფოლადების გაჯერება აზოტით და ფორიანობისაკენ მიდრეკილება უფრო მეტია, ვიდრე აზოტისა და ინერტული აირების ნარევში ან სუფთა აზოტის ატმოსფეროში შედუღებისას. ამ მოვლენის ახსნა შეიძლება აზოტის გაზრდილი აბსორბციის შედეგად დამჟანგველ ატმოსფეროში $NO$-ს წარმოქმნით. მისი წარმოქმნა მიმდინარეობს „ჯაგუარი“ მექანიზმით:

$$O + N_2 \rightleftarrows NO + N;$$
$$N + O_2 \rightleftarrows NO + O.$$

რეაქციის კინეტიკა შესაძლოა გამოვსახოთ შემდეგი განტოლებით

$$\frac{d}{d\tau}\eta C_{NO} = K \cdot \eta^2 \cdot [(C_{NO})^2 - C^2_{NO}], \qquad (IX.22)$$

სადაც $C_{NO}$ არის NO-ს ფაქტიური კონცენტრაციები;
$(C_{NO})$ — NO-ს წონასწორული კონცენტრაცია;
$K$ — რეაქციის სიჩქარის მუდმივი;
$\tau$ — დრო;
$\eta$ — კუმშვა (ჰაერის სიმკვრივეების შეფარდება);

$(C_{NO})$ დიდი სიზუსტით განისაზღვრება განტოლებით

$$(C_{NO}) = \frac{8}{\sqrt{3}} \sqrt{C_{N_2} \cdot C_{N_2}} \cdot e^{-\frac{10750}{T}}, \qquad (IX.23)$$

სადაც $C_{N_2}$ და $C_{O_2}$ აზოტისა და ჟანგბადის კონცენტრაციებია. NO-ს წონასწორული კონცენტრაცია დამოკიდებულია ნარევში ჟანგბადისა და აზოტის შეფარდებასთან ტემპერატურაზე. დამტკიცებულია, რომ ტემპერატურის ზრდით რკალის ატმოსფეროში NO-ს კონცენტრაცია დასაწყისში იზრდება, ხოლო შემდგომ აზოტისა და ჟანგბადის დისოციაციის შედეგად მცირდება. NO-ს მაქსიმალური კონცენტრაცია შეესაბამება 3000÷4000° K.

(IX.22) განტოლებაში $K$ სიდიდე გამოიანგარიშება შემდეგი დამოკიდებულებით:

$$K = \frac{1{,}05 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\eta \cdot C_{O_2}}} \cdot e^{-\frac{43000}{T}}. \qquad (IX.24)$$

აზოტის ჟანგის წონასწორული კონცენტრაციის დამყარების დროს $\tau_{NO}$ (წამი) განისაზღვრება ტოლობით:

$$\tau_{NO} = \frac{1}{K(C_{NO})\eta} = \frac{2{,}06 \cdot 10^{12}}{\sqrt{\eta C_{N_2}}} e^{\frac{53750}{T}}. \qquad (IX.25)$$

5000°K ტემპერატურის ქვეით აზოტი მცირედ დისოცირდება. $\tau_{NO}$ მკვეთრად იზრდება ტემპერატურის შემცირებით რეაქციის დიდი აქტივაციის ენერგიის გამო. შედუღების რკალის ტემპერატურაზე NO-ს წონასწორული კონცენტრაცია მიიღწევა მყისიერად მაშინ, როცა 2000°K ტემპერატურის ქვემოთ აზოტის ჟანგი პრაქტიკულად არ წარმოიქმნება.

ლითონის აირებით გაჯერების პროცესისათვის ყველაზე მნიშვნელოვანია NO-ს გაცივების სტადია. ტემპერატურისა და რეაქციის სიჩქარის მკვეთრი დაქვეითების შემთხვევაში NO-ს კონცენტრაცია აირის ატმოსფეროში სულ უფრო გადაიხრება წონასწორულიდან და NO-ს ფიქსირებული რაოდენობა დამოკიდებული იქნება აირის გაცივების სიჩქარეზე. მოხვდება რა „ცივი" ლითონის წვეთს ან აბაზანას, NO გაიცდის დისოციაციას ატომურ N და $O_2$-დ, რომლებიც აქტიურად იხსნებიან ლითონში.

აზოტი ელექტროდის წვეთში პირდაპირი პოლარობის შემთხვევაში უფრო მეტია, ვიდრე უკუპოლარობისას. ეს დამოკიდებულია ტემპერატურასა და აქტიური ლაქების (ორიენ პოლარობის დროს) თვისებებზე.

როგორც აღნიშნული იყო, აირების ხსნადობის კინეტიკის ცვლილებაზე ყველაზე დიდ გავლენას ახდენს შედუღების დენის ცვლილება. დენის ზრდა იწვევს ლითონის წვეთის აირთან შეხების დროის $\tau_{წვთ}$ და აგრეთვე ურთიერთქმედების პარამეტრის $W$ შემცირებას

$$W = \frac{F}{V_წ} \cdot \tau_{წვთ}, \qquad (IX.26)$$

სადაც $F$ არის წვეთის ზედაპირის ფართობი; $V_წ$ —წვეთის მოცულობა; $\tau_{წვთ}$—ელექტროდის ბოლოზე წვეთის არსებობის დრო.

ამ სიდიდეების შემცირება უნდა ამცირებდეს ლითონში აზოტის რაოდენობას.

ლითონში აზოტის შემცველობაზე საგრძნობ გავლენას ახდენს აგრეთვე ჭარის მიერ რკალური პროცესის ან რკალის ატმოსფეროს დარღვევა, რომელიც განისაზღვრება ჭარის სიჩქარითა და მიმართულებით. მდნობის ქვეშ შედუღების დროს ჭარის გავლენა აზოტის ხსნადობაზე მინიმალურია.

ამგვარად, აზოტი ლითონში იქნება იმდენად ნაკლები, რამდენადაც ნაკლებია აზოტის პარციალური წნევა გამდნარი ლითონის ზედაპირზე; რამდენადაც მისი ტემპერატურა გადახრილია აზოტის ლითონში ხსნადობის მაქსიმალური ტემპერატურიდან; რამდენადაც ნაკლებია შეხების ზედაპირი და თხევადი ლითონის რკალის ატმოსფეროსთან შეხების დრო.

ლითონის ეფექტური დაცვა აზოტის გავლენისაგან. აზოტის ოდენობა ნაკერის ლითონში მიღებულია შედუღების პროცესში პაერის მავნე გავლენისაგან ლითონის ეფექტური დაცვის მარვენებლად. ღია რკალით შედუღების დროს დაცვის ეფექტურობას განსაზღვრავენ ავრეთვე რკალის მაქსიმალური სიგრძით ან ძაბვის სიდიდით, რომლის დროსაც არ წარმოიშობა ფორები.

თვითდამცველი ფხვნილგული მავთულით ღია რკალური შედუღებისას თხევადი ლითონისა და წვეთების დაცვა პაერის მავნე გავლენისაგან წარმოებს აირწიდის გამყოფი ზედაპირის მეშვეობით. რადგანაც ფხვნილგული მავთულში არალითონური შემადგენლების შეყვანა შეზღუდულია, ამიტომ ცდილობენ მასში მოათავსონ ისეთი კომპონენტები, რომელთა დაშლის შედეგადაც ჭარბად გამოიყოფა აირები. ფხვნილგული მავთულში ამ მიზნით შეჰყავთ კალციუმისა და ნატრიუმის კარბონატები, რომელთა დისოციაციის დროს გამოიყოფა დიდი რაოდენობით ნახშირორჟანგის აირი.

მაგრამ ამ შემთხვევაში აირების კრიტიკული მოცულობის წარმოქმნის ზეგით ხდება ელექტროდის ლითონის გაშხეფება. გარდა ამისა, ამ შემთხვევაშიც, შედუღების ძაბვის ზრდა იწვევს აზოტის ხსნადობის ზრდას ლითონში.

შედუღებისას კარგ ეფექტს იძლევა მდნობების გამოყენება, რომლის დროსაც ელექტროდსა და ნაკეთობას შორის რკალი ანთია მდნობის ქვეშ და წარმოქმნის ნაკეთობის ზედაპირზე თხევადი ლითონის აბაზანას. დასადუღებელი ზედაპირი დაფარულია ფხვიერი მდნობის სქელი ფენით. რკალი ნაწილობრივ ადნობს მდნობს და თხევადი წიდისაგან წარმოქმნის ელასტიკურ გარსს, რომლის შიგნით ანთია რკალი, გამდნარი წიდა საიმედოდ იცავს თხევადი ლითონის აბაზანას პაერის მავნე მოქმედებისაგან, თითქმის სპობს ელექტროდის ლითონის გაშხეფებას და ხელს უწყობს რკალის მიერ გამოყოფილი სითბოს შენარჩუნებას. ლითონის გამყარების შემთხვევაში ნაკერის ზედაპირზე წარმოქმნილი წიდის ქერქი ავრეთვე კარგად იცავს მას აირებისა და პაერის გავლენისაგან.

ლითონში აზოტის ოდენობაზე არსებით გავლენას ახდენს ელექტროდის ლითონისადმი დამცველი მასალების განლაგება. ღია რკალით შედუღებისას დაფარულ ელექტროდებში ელექტროდის ბოლოდან წარმოიქმნება დანაფარი მყარი ნივთიერების მილაკი, სადაც ანთია რკალი და გამოიყოფა აირების ნაკადი. იგი ქმნის გალღობილი წიდის „ბარიერს“ პაერსა და ელექტროდის მავთულს შორის.

გამოკვლევების რეზულტატების შედეგად შესაძლოა პრაქტიკაში დაინერგოს ნაკერში აზოტის შემცველობის შემცირების შემდეგი გზებიც:

წიდის წარმომქმნელი შემადგენლების დნობის ტემპერატურული დიაპაზონის შემცირება მასში ძნელდნობადი არალითონური და ლითონური კომპონენტების (ფხვნილების) შეყვანა; ფხვნილგულა მავთულში შემავალი კარ-

ბონატების დისოციაციის ტემპერატურული დიაპაზონის გაფართოება; შექმნა სპეციალური კონსტრუქციის მაუთულისა, რომლის გულში გადიდდება ლითონის წილი და სხვ.

## § IX.3. წყალბადი თხევად ლითონსა და შენადნობ ნაკერში

წყალბადი ლითონში წარმოადგენს მავნე მინარევს. იგი აუარესებს შენადნობი შენაერთების პლასტიკურობას და ხელს უწყობს ნაკერის ლითონსა და თერმული გავლენის ზონაში ფორების, ფლოკენებისა და ბზარების წარმოქმნას

დადგენილია, რომ თხევად რკინასა და მის შენადნობებში წყალბადი არსებობს რამდენიმე ფორმით: ატომური, პროტონული და ჰიდრიდების შემადგენლობაში (ტიტანით ან ნიობიუმით ლეგირებისას). თხევად რკინაში, რომელიც მოლეკულურ კონტაქტშია წყალბადთან, ამ უკანასკნელის წონასწორული კონცენტრაცია პროპორციულია კვადრატული ფესვისა მისი პარციალური წნევიდან. ხსნადობის კონსტანტა $K_s$ დამოკიდებულია ტემპერატურისა და ლითონის შედგენილობაზე. მისი მნიშვნელობა შესაძლოა გამოვთვალოთ ი. დიაკონოვისა და სამარინის მიერ მიღებული განტოლებით:

$$\lg K_s = -\frac{1590}{T} - 1{,}71. \qquad \text{(IX.27)}$$

წყალბადის ხსნადობა თხევად რკინაში 1810°K ტემპერატურაზე შეადგენს 28,8 სმ³/100 გ. მყარ რკინაში დნობის ტემპერატურაზე წყალბადის ხსნადობა მერყეობს 13,5 ÷ 14,5 სმ³/100 გ ზღვრებში.

ი. ფრუმინის მიერ ჩატარებული გამოკვლევების საფუძველზე დადგენილია, რომ რკინაში წყალბადის მაქსიმალური ხსნადობა (42,5° სმ³/100 გ) აღინიშნება 1670 ÷ 1770° C-ზე. ტემპერატურის შემდგომი ზრდა იწვევს რკინის ინტენსიურ აორთქლებასა და მასში წყალბადის ხსნადობის შემცირებას (დუღილის ტემპერატურამდე). წყალბადის ხსნადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება აღიწერება შემდეგი განტოლებით

$$\lg S_{H_{ატ}} = -\frac{A}{T} + B + 0{,}5 \lg\left(1 - K e^{-\frac{Q}{RT}}\right). \qquad \text{(IX.28)}$$

სადაც $S_{H_{ატ}}$ არის ხსნადობა; $T$ — ტემპერატურა °K-ში; $Q$ — რკინის აორთქლების სითბო; $R$ — აირის მუდმივა; $A$, $B$ და $K$ — მუდმივი სიდიდეები.

თუ თხევადი რკინა ურთიერთქმედებაშია მოლეკულურ და ატომურ წყალბადთან, მაშინ მისი ხსნადობის მაჩვენებელი განტოლება იქნება

$$S_{H_{ატ}} = K\sqrt{P^{1+a}_{H/H_2}}, \qquad \text{(IX.29)}$$

სადაც $K$ არის კონსტანტა;

$P_H$ და $P_{H_2}$ —ატომური და მოლეკულური წყალბადის პარციალური წნევები;

$a$ — მოცემულ ტემპერატურაზე წყალბადის დისოციაციის ხარისხი.

რკინაში წყალბადის ხსნადობაზე დიდ გავლენას ახდენს მასში მალეგირებელი ელემენტების არსებობა. ტიტანი, ნიობიუმი, ცირკონიუმი, თორიუმი, ვანადიუმი და ზოგიერთი იშვიათი ელემენტები დაბალ ტემპერატურაზე ჰიდრიდების წარმოქმნით ზრდიან თხევად რკინაში წყალბადის ხსნადობას. $Ti—H$ და

*Nb—H* დაჯგუფებების არსებობა თხევად რკინაში ამჟამად ექსპერიმენტულადაა დამტკიცებული. ჰიდრიდწარმომქმნელი ელემენტები, რომელთაც გააჩნიათ მაღალი სორბციული უნარიანობა წყალბადის მიმართ, ზრდიან მის ხსნადობას რკინის მყარ შენადნობებში.

მანგანუმი, კობალტი, ნიკელი ქრომი და მოლიბდენი სუსტ გავლენას ახდენენ წყალბადის ხსნადობაზე რკინასა და მის შენადნობებში.

ნახშირბადი, სილიციუმი და ალუმინი დაბლა სწევენ წყალბადის ხსნადობას თხევად რკინაში. ისინი წარმოქმნიან რკინის ატომებთან დაჯგუფებებს ატომებს შორის ძლიერი კავშირით, რის შედეგადაც ამცირებენ რკინის, როგორც აბსორბენტის, აქტივობას.

თხევად რკინაში წყალბადის ხსნადობის ეფექტური შემცირება, მასში ჟანგბადის არსებობის გამო, გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$K_{H-O} = K_H \left(1 - \frac{\%\,[O]}{\%\,[O]_s}\right), \qquad (IX.30)$$

სადაც $K_H$ არის სუფთა რკინაში წყალბადის ხსნადობის მუდმივა.

$[O]$ — ლითონში ჟანგბადის რაოდენობა;

$[O]_s$ — გაჯერებაზე ლითონში ჟანგბადის ხსნადობა:

1920°$K$-ზე $K_H = 31{,}2$ სმ³/100 გ და $[O]_s = 0{,}27\%$. ლითონში ჟანგბადი შეადგენს $[O] = 0{,}10\%$-ს, მაშინ $K_{H-O}$-ს მნიშვნელობა იქნება $K_{H-O} = 19{,}7$ სმ³/100 გ, ე. ი. ჟანგბადის გავლენით წყალბადის ხსნადობა რკინაში მცირდება დაახლოებით 1,6-ჯერ.

თხევად ლითონში განმეანგველების (Mn, Si, Ti, Al) დიდი კონცენტრაცია ანელებს ან მთლიანად აბრუნებს ნახშირბადის ქმედებას ჟანგბადთან (აბაზანის დუღილი), რაც საგრძნობლად მოქმედებს წყალბადის გამოძევებაზე.

ლითონში წყალბადის რაოდენობა საგრძნობლადაა დამოკიდებული ამ უკანასკნელის აიროვანი ფაზიდან ლითონში და პირიქით გადასვლის კინეტიკაზე. აირის მაღალი ზედაპირული აქტივობის შემთხვევაში ადვილდება მისი დესორბცია. ლითონში გახსნილი აირის ზედაპირული ინაქტივობა აძნელებს დეგაზაციის პროცესს.

ექსპერიმენტების შედეგად დადგენილია, რომ Fe—O—H შენადნობში წყალბადი თავდაპირველად მოქმედებს როგორც განმეანგველი, აქვეითებს რკინის ზედაპირულ დაჭიმულობას. შედარებით უფრო მაღალი პარციალური წნევის შემთხვევაში შეიმჩნევა რკინის ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირება. შენადნობებში ისეთი ზედაპირული აქტიური ელემენტები, როგორიცაა O, S და C, რომლებიც იკავებენ ზედაპირული ფენის ვაკანტურ უბნებს, ამცირებენ წყალბადის ადსორბციას. ამის შედეგად წყალბადის შთანთქმისა და გამოყოფის სიჩქარე მცირდება. მრავალი ცდით დადგენილია, რომ წყალბადი სუფთა რკინაში გვევლინება როგორც ზედაპირულ ინაქტიური ელემენტი.

შედუღების მრავალ პროცესში ლითონში წყალბადის გადასვლა ხორციელდება წიდის ფენის გავლით. მეტალურგიულ წიდებში, რომლებიც არ შეიცავენ ადვილად აღმდგენ ჟანგეულებს (FeO, MnO და სხვ.), იხსნება მხოლოდ წყლის ორთქლი. ფტორიდული წიდებიდან წყლის ორთქლთან ერთად გამოიყოფა აგრეთვე გარკვეული რაოდენობის $H_2$ და HF.

მრავალი მკვლევარის აზრით, წყალბადის ძირითადი ნაწილი წიდაში იმყოფება $OH^-$ იონების ფორმით. ფუძე წიდებში, რომლებიც შეიცავენ „თავისუფალ" ჟანგბადს, წყალბადის გახსნა წარმოებს შემდეგი სქემით

$$(H_2O)_{\text{ორთქლი}} + O^{2-} = 2OH^-.$$

მჟავე წიდებისათვის, რომლებიც არ შეიცავენ „თავისუფალ“ ქანგბადს, ეს სქემა იღებს შემდეგ სახეს

$$(H_2O)_{\text{ორთქლი}} + Si_mO_n^{2-} = 2OH^- + Si_mO_n^{(2-a)-}.$$

წიდაში გახსნილი წყალბადის რაოდენობა შეიძლება განსაზღვრულ იქნეს შემდეგი განტოლებით

$$OH^- = K'_{H_2O}\sqrt{P_{H_2O}},$$

სადაც $K'_{H_2O}$ ხსნადობის მუდმივაა.

თუ წიდის ზედაპირზე იმყოფება არა წყლის ორთქლი, არამედ წყალბადი, მაშინ წყალბადის გახსნას წინ უსწრებს ჟანგვის პროცესი, რომელიც შესაძლოა წარმოვიდგინოთ განტოლებით

$$2FeO_y^{1-} + 2(H_2)_{\text{აირი}} = Fe_{\text{ატ}} + Fe^{2+} + 4OH^-.$$

მჟავე წიდებში წყალბადი იხსნება გაცილებით მცირე რაოდენობით, ვიდრე ფუძეში, სადაც მისი ხსნადობა იზრდება CaO-ს კონცენტრაციის მატებასთან ერთად. ფუძე წიდებში CaO-ს შეცვლა MgO-თი იწვევს წყალბადის ხსნადობის საგრძნობლად დაცემას. ტემპერატურის ცვლილება $1670 \div 2070^\circ K$ ფარგლებში მცირედ მოქმედებს წყალბადის წიდაში ხსნადობაზე.

წყალბადის წიდიდან ლითონში გადასვლას თან სდევს H—O კავშირის გაწყვეტა. ლითონი—წიდის გამყოფი ზედაპირის ელექტრონეიტრალობის შენარჩუნებას ეხმარება წიდიდან ლითონში $Fe^{2+}$ და $Mn^{2+}$ შედარებით ძლიერი იონების პარალელური გადასვლა. წყალბადის წიდიდან ლითონში გადასვლა გამოისახება შემდეგი სქემით.:

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe_{\text{ატ}} + 2[O] + 2[H],$$

ან

$$Fe_{\text{ატ}} + 2OH^- = Fe^{2+} + 2O^{2-} + 2H,$$

ანდა რკინის იონების მონაწილეობის გარეშე:

$$2OH^- = O^{2-} + [O] + 2[H].$$

წყალბადის გადასვლა ლითონში აირის ფაზიდან აირი-ლითონის გამყოფი ზედაპირის გავლით მიმდინარეობს ნაწილობრივ დიფუზიისა (პროტონის სახით) და ნაწილობრივ კონვექტური ნაკადების გზით. წიდაში წყალბადის დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც დამოკიდებულია წიდის შედგენილობაზე, არის

$$D_H = (1 \div 2{,}6) \cdot 10^{-5}, \text{ სმ}^2/\text{წამი}.$$

წიდაში წყალბადის შეღწევადობის უნარი დიდად არის დამოკიდებული მის სიბლანტეზე. ტემპერატურის ზრდა აჩქარებს ატმოსფეროდან ლითონში წყალბადის მასის გადაცემას, რაც დაკავშირებულია სიბლანტის შემცირებასთან.

დიდ მეტალურგიასთან შედარებით, ელექტროორკალური შედუღების პროცესებისათვის დამახასიათებელია წყალბადის ხსნადობის დიდი სიჩქარე და დაკრისტალებულ ლითონში მისი შედარებით დიდი კონცენტრაცია. ყოველივე ეს აიხსნება რკალის ატმოსფეროში ატომური წყალბადის არსებობით, ლითონის აირთან შეხების დიდი ხვედრითი ზედაპირითა და შედუღების აბაზანის კრისტალიზაციის დიდი სიჩქარით.

როგორც ცნობილია, რკალის არეში წყალბადის მიწოდება ხდება დაფარვის ან გულის მასალებიდან, მდნობებიდან ან დამცველი აირიდან, გარემომცველი

ჰაერიდან, აგრეთვე შესადუღებელი ლითონების ზედაპირებიდან (ჟანგი, ხენჯი, ჭუჭყი და სხვ.).

რკალის ატმოსფეროდან წყალბადის ადსორბციის სიჩქარე გაცილებით მეტია, ვიდრე აბაზანიდან (განსაკუთრებით მისი ცივი უბნებიდან) დესორბციის სიჩქარე, რომელიც იზრდება დენის ძალის მატებით. წყალბადის ადსორბციის პროცესზე დიდ გავლენას ახდენს დენის ვარდი და სახეობა. ცვლადი დენით შედუღებისას ნაკერის ლითონი შეიცავს გაცილებით მეტ წყალბადს, ვიდრე მუდმივი დენის შემთხვევაში. პირდაპირი პოლარობით შედუღებისას ლითონში იხსნება უფრო მეტი წყალბადი, ვიდრე უკუპოლარობის შემთხვევაში.

ლითონის უწყვეტ ჰავლად გადატანის შემთხვევაში წვეთის ტემპერატურა უახლოვდება მისი დუღილის ტემპერატურას. ლითონის ორთქლის პარციალური წნევა აირი-ლითონის გამყოფ საზღვარზე მკვეთრად იზრდება, ხოლო წყალბადის პარციალური წნევა ეცემა. ამის შედეგად წყალბადის კონცენტრაცია წვეთში მცირდება.

რამდენადაც მეტია ელექტროდის დანაფარის ტენიანობა, იმდენად მეტია წყალბადის კონცენტრაცია ნაკერის ლითონში. დანაფარში ტენიანობა მცირდება ელექტროდის გახურების ტემპერატურის გაზრდით, რაც არ აღემატება 670÷720°K და ამდენად არ არის საკმარისი დანაფარიდან ტენიანობის სრული მოცილებისათვის. განსაკუთრებით ძნელად სცილდება კრისტალიზაციური ტენი, რისთვისაც საჭიროა შედარებით მაღალი ტემპერატურა.

ნაკერში წყალბადის შემცველობაზე დიდ გავლენას ახდენს დანაფარის შეღებილობა, რომლის დაფანგვის პოტენციალის ზრდა ($Fe_2O_3$/FeMn შეფარდების ზრდა) იწვევს ნაკერის ლითონში წყალბადის შემცველობის შემცირებას. განმეანგველების შეყვანა (FeSi, FeAl, გრაფიტი) კი ზრდის მასში წყალბადის შემცველობას.

ელექტროდებით დაფარული რკალის აირის ფაზა შედუღების დროს შედგება ძირითადად $CO_2$, CO, $H_2$ და $H_2O$-გან. დანაფარის შედგენილობის ცვლილება იწვევს რკალის ატმოსფეროში ამ აირების პარციალური წნევის ცვლილებას, რაც თავის მხრივ, დიდ გავლენას ახდენს ლითონის მიერ წყალბადის აბსორბციაზე.

დანაფარში $CaF_2$ გაზრდით ნაკერში მცირდება ჟანგბადის შემცველობა და იმატებს წყალბადის ხსნადობა, ხოლო $CaF_2$-ის დიდად გაზრდა იწვევს წიდის თვისებების (მაგალითად, წყალბადშეღწევადობა, სიბლანტე, აირების წიდაში ხსნადობა და სხვ.) შეცვლას. მაღალსილიციუმიანი ფლუსების ქვეშ შედუღებისას $CaF_2$ ზრდის პარალელურად რკალის ატმოსფეროში იმატებს სილიციუმის ტეტრაფტორიდის — $SiF_4$-ის რაოდენობა, რომელიც უერთდება წყალბადსა და წყლის ორთქლს და წარმოქმნის თერმულად მდგრად, ლითონში უხსნად ფტორწყალბადს. $CaF_2$-სა და $H_2O$-ს ურთიერთქმედება გრძელდება თხევად წიდებშიაც. ფტორული კალციუმი ამცირებს წიდებში წყალბადის ხსნადობას. ეს უკანასკნელი შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ შემდეგი ზოგადი რეაქციით

$$OH^- + F^- = (HF)_{ადს} + O^{2-}.$$

არსებობს წიდებში ფტორული კალციუმის წყლის ორთქლთან ურთიერთქმედების რამდენიმე სქემა:

$$2CaF_2 + SiO_2 \rightleftarrows 2CaO + SiF_4; \quad (1)$$

$$SiF_4 + H_2O \rightleftarrows 2HF + SiO_2 + F_2; \quad (2)$$

$$SiF_4 + 2H_2O \rightleftarrows 4HF + SiO_2 + O; \quad (3)$$

$$CaF_2 + H_2O \rightleftarrows CaO + 2HF; \quad (4)$$

$$CaF_2 + H_2O + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + 2HF. \quad (5)$$

რკალური შედუღების შემთხვევაში, რომლის დროსაც წარმოებს წიდის გახურება მაღალ ტემპერატურამდე, მე-4 რეაქციის მიმდინარეობა შედარებით შესაძლებელია. 1500÷2500°K ტემპერატურის პირობებში შესაძლოა აგრეთვე მე-5 რეაქციაც.

თხევადი წიდიდან წყალბადის მოცილების სიჩქარე დიდად არის დამოკიდებული მასში კაჟმიწის აქტივობაზე; მაგალითად, $CaF_2$ მკვეთრად აჩქარებს დაბალფუძიანი წიდებიდან წყალბადის მოცილებას, ფუძიანობის ზრდა კი ერთგვარად ამცირებს აღნიშნულ პროცესს.

ზემოთ ჩამოთვლილი რეაქციების გარდა, დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე შემდეგ რეაქციებს:

$$SiF_4 + 3H \rightleftarrows 3HF + Si;$$

$$SiF_4 + 1\frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows 3HF + Si;$$

$$SiF_4 + 3(H_2O)_{\text{ხსნარი}} \rightleftarrows 4HF + SiO_{\text{ხსნარი}} + 2OH,$$

$$CaF_{\text{ხსნარი}} + H \rightleftarrows HF + Ca_{\text{ხსნარი}};$$

$$CaF_{\text{ხსნარი}} + \frac{1}{2}\,H \rightleftarrows HF + Ca_{\text{ხსნარი}}.$$

დაფარული ელექტროდის მეშვეობით უკუპოლარული დენით შედუღებისას ელექტროდის ლითონის წვეთები შთანთქავს გაცილებით მეტ წყალბადს, ვიდრე პირდაპირი პოლარობის შემთხვევაში. ეს იმით აიხსნება, რომ უკუპოლარობის დროს, როცა კათოდს წარმოადგენს ნაკეთობა, ელექტრონების ემისია მისი შედარებით ცივი ზედაპირიდან შეფერხებულია, რის შედეგადაც მკვეთრად იზრდება რკალის ნომინალური ძაბვა, სიმძლავრე და ტემპერატურა. ყოველივე ეს იწვევს რკალის ატმოსფეროს აირების დისოციაციის ხარისხისა და წყალბადის პარციალური წნევის ზრდას. წვეთის კრისტალიზაციის დიდი სიჩქარე ამუხრუჭებს წყალბადის დესორბციის პროცესს, რის შედეგადაც ნაკერში რჩება წყალბადის დიდი რაოდენობა. გარდა ამისა, დენის ძალის ზრდა იწვევს წიდის ტემპერატურის ზრდას, რომლითაც ელექტროდის ბოლოზე დაფარულია წვეთი. ამასთან, ეცემა წიდის სიბლანტე და იზრდება მასში წყალბადის შეღწევადობის უნარი, ე. ი. დენის სიმკვრივის ზრდა იწვევს ლითონის წვეთის მიერ წყალბადის შთანთქმის მატებას.

გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობა იზრდება აბაზანის ზომების ზრდასა და კრისტალიზაციის სიჩქარის შემცირებასთან ერთად.

ძაბვის ზრდა იწვევს ნაკერის ლითონში შემცველობის მცირე ცვლილებას, რაც დაკავშირებულია რკალის სიგრძის ზრდასთან, მის ზონაში ჰაერის შესრუტვასთან, აგრეთვე წვეთისა და ატმოსფეროს შეხების დროსთან და ლითონის დაჟანგვასთან. ამის შედეგად ეცემა წყალბადის პარციალური წნევა რეაქციის ზონაში, რაც ამცირებს მის ხსნადობას თხევად ლითონში.

## § IX.4. ლითონისა და ჟანგბადის შემცველი რთული აირების ურთიერთქმედება შედუღებისას

ნახშიროჟანგი ($CO_2$), როგორც დამცველი აირი, გამოიყენება მთელი რიგი ნახშირბადიანი და ლეგირებული ფოლადების შესადუღებლად. იგი **დამჟანგველი აირია. ზოგიერთი შემოგზაური (დაფარული) ელექტროდის შემადგენელ** ნაწილად შეყავთ ნახშიროჟანგის მარილები — კარბონატები, განსაკუთრებით კირქვა და ცარცი, რომელთა შედგენილობაშიაც შედის $CaCO_3$. მაღალი ტემ-

პერატურის პირობებში კარბონატები განიცდიან დისოციაციას შემდეგი სქემის მიხედვით

$$MeCO_3 \rightleftarrows MeO + CO_2,$$

რის შედეგადაც გამოიყოფა ნახშირორჟანგის აირი და ლითონის ჟანგი. მაღალი ტემპერატურის პირობებში ნახშირორჟანგის აირიც განიცდის დისოციაციას

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2. \qquad (IX.32)$$

როგორც ჩანს, ნახშირორჟანგის დისოციაციის შედეგად გამოიყოფა ნახშირჟანგი და ჟანგბადი, რომელიც ლითონთან რეაგირებისას იწვევს მის ჟანგვას და წარმოქმნის წიდის თხელ ფენას. ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა განისაზღვრება შემდეგი განტოლებით:

$$\lg K_{CO_2} = \lg \frac{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}{p^2_{CO_2}} = -\frac{29072}{T} + 8{,}81. \qquad (IX.33)$$

ნახშირორჟანგის დისოციაცია გამოისახება შემდეგი სქემითაც

$$CO_2 = CO + 1\frac{1}{2} O_2. \qquad (IX.34)$$

მისი წონასწორობის მუდმივას კი გვიჩვენებს შემდეგნაირი დამოკიდებულება

$$\lg K_{CO_2} = \lg \frac{p_{CO} \cdot p^{1/2}_{O_2}}{p_{CO_2}} = -\frac{14548}{T} + 4{,}404. \qquad (IX.35)$$

ამგვარად, ნახშირორჟანგის აირი ჟანგავს ლითონს. მაგალითად, სუფთა რკინასთან მისი რეაგირების შემთხვევაში მიმდინარეობს ჟანგვის შემდეგი რეაქცია

$$CO_2 + Fe_{ად} = [FeO] + CO. \qquad (IX.36)$$

ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ასე გამოისახება

$$K_{(IX \cdot 36)} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot [FeO]} = \frac{11576}{T} - 6{,}855. \qquad (IX.37)$$

IX.1 ცხრილში მოტანილია აიროვან ფაზაში $p_{CO_2}/p_{CO}$ შეფარდების გამოანგარიშებული წონასწორული მნიშვნელობანი, რომლებიც ზემოქმედებენ გამდინარ რკინაზე ჟანგბადის სხვადასხვა კონცენტრაციის [FeO] დროს.

ცხრილი IX.1

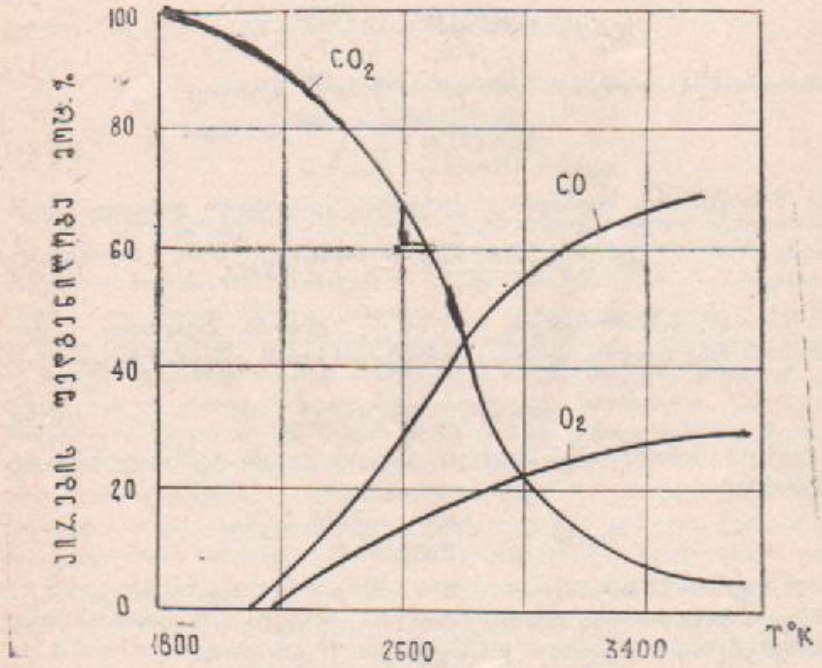
$P_{CO_2}/P_{CO}$ წონასწორული მნიშვნელობანი თხევად რკინაში [FeO]-ს კონცენტრაციის დროს

| ლითონში პროცენტული რაოდენობა | | $P_{CO_2}/P_{CO}$ წონასწორული მდგომარეობა სხვადასხვა ტემპერატურაზე (°C) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| O | FeO | 1540 | 1600 | 1800 | 2000 | 2300 |
| 0,0111 | 0,05 | 0,0164 | 0,00935 | 0,00265 | 0,00085 | 0,00021 |
| 0,0222 | 0,10 | 0,03228 | 0,01670 | 0,00530 | 0,00170 | 0,00043 |
| 0,0444 | 0,20 | 0,0656 | 0,03340 | 0,01060 | 0,00340 | 0,00086 |
| 0,0666 | 0,30 | 0,0984 | 0,05010 | 0,01590 | 0,00510 | 0,00129 |
| 0,111 | 0,50 | 0,1640 | 0,08350 | 0,02650 | 0,00850 | 0,00210 |
| 0,222 | 1,0 | — | — | 0,05300 | 0,01700 | 0,00430 |

როგორც ცხრილიდან ჩანს , CO და $CO_2$ აირების ნარევში არსებულ $CO_2$-ის ძალზე მცირე რაოდენობაც კი იწვევს რკინის დაჟანგვას შედუღების პროცესში. აშკარაა, რომ წმ აირის გამოყენებით შესაძლებელია თხევადი ლითონის აბაზანა დავიცვათ აზოტის მავნე მოქმედებისაგან, მაგრამ არა დაჟანგვისაგან.

ამიტომ $CO_2$-ის არეში შედუღების დროს აუცილებელია მივიღოთ ზომები ლითონის დაჟანგვის წინააღმდეგ ან განვჟანგოთ დაჟანგული ლითონის აბაზანა. ამ მიზნით ელექტროდის მავთულში გარკვეული თანაფარდობით შეყავთ განმჟანგველები Si და Mn.

IX.2 ნახაზზე მოცემულია აირების ნარევის წონასწორული შედგენილობა $CO_2$ დისოციაციის დროს ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით.




ნახ. IX.2. აირების ნარევის წონასწორული შედგენილობა $CO_2$-ს დისოციაციის დროს ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით.

$CO_2$ არეში რკალური შედუღების დროს ხშირია ლითონში ნახშირბადის გადასვლა, რაც შესაძლოა გამოწვეულ იქნეს CO-ს დაშლით $CO_2$-ად და თავისუფალ ნახშირბადად

$$2CO = CO_2 + C,$$

ან მძლავრი დამჟანგველით CO-ს აღდგენის შემთხვევაში; მაგალითად,

$$2Al + 3CO = Al_2O_3 + 3C,$$

ან

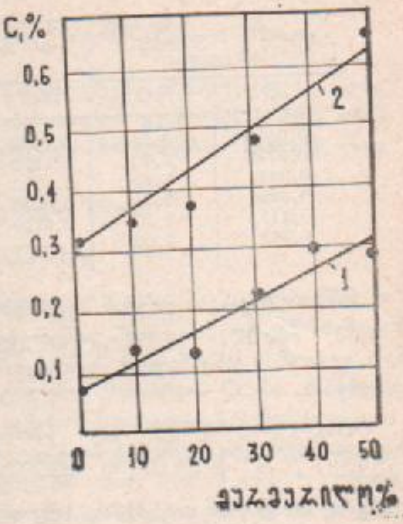
$$Si + 2CO = SiO_2 + 2C.$$

მაგალითისათვის IX.2 ცხრილსა და IX.3 ნახაზზე ნაჩვენებია $CO_2$-ის დამანახშირბადიანებელი მოქმედება შედუღების დროს.

ცხრილი IX.2

ელექტროდის მავთულისა და ნაკერის ლითონში ნახშირბადის შემცველობის დამოკიდებულება $CO_2$-სა და $Ar—O_2$ ნარევში შედუღების დროს

| ნახშირბადის შემცველობა ელექტროდის მავთულში | ნახშირბადის შემცველობა ნაკერის ლითონში, % | |
|---|---|---|
| | $CO_2$-ში შედუღება | 95 % Ar+5 % $O_2$ ნარევში შედუღება |
| 0,05 | } 0,09 | 0,05 |
| 0,06 | | 0,06 |
| 0,09 | 0,12 | |
| 0,11 | 0,13 | } 0,10 |
| 0,12 | 0,12 | 0,11 |




ნახ. IX. 3. დადუღებულ ლითონში ნახშირბადის შემცველობის ცვლილება ლითონის ელექტროდში ალუმინისა და მარმარილოს შემცველობაზე დამოკიდებულებით: 1—ალუმინის შემცველობა ელექტროდის ლითონის ღუროში; 2—ალუმინის შემცველობა ღუროსა და დაფარეში.

წ ყ ლ ი ს ო რ თ ქ ლ ი ($H_2O$) ზოგჯერ გამოიყენება როგორც დამცველი აირი. მაღალი ტემპერატურის პირობებში მას შეუძლია დისოცირდეს შემდეგი რეაქციებით:

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2; \quad (ა)$$

$$H_2O = \frac{1}{2} H_2 + OH; \quad (ბ)$$

$$H_2O = H + OH; \quad (გ)$$

$$H_2O = 2H + O. \quad (დ)$$

დადგენილია, რომ 4500°K ტემპერატურამდე შედარებით მეტი ალბათობაა (ა) რეაქციის წარმართვისა, შედარებით უფრო მაღალ ტემპერატურაზე კი შესაძლოა (დ) რეაქციის მიმდინარეობა. ამრიგად, წყლის ორთქლი გვევლინება როგორც დამჟანგველი აირი. ამავე დროს წყლის ორთქლით დაჟანგვას მოსდევს ლითონის წყალბადით გაჯერება.

წყლის ორთქლით აბაზახის ლითონის დაჟანგვა მიმდინარეობს რეაქციით

$$H_2O + Fe_{ამ} = [FeO] + H_2.$$

მისი წონასწორობის მუდმივი გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$\lg K = \lg \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot [FeO]} = \frac{10200}{T} - 5{,}5. \quad (IX.38)$$

აიროვან ფაზაში $p_{H_2O}/p_{H_2}$ წონასწორული შეფარდება [FeO] შემცველ თხევად ლითონთან სხვადასხვა ტემპერატურაზე ნაჩვენებია IX.3 ცხრილში.

ცხრილი IX.3

აირიან ფაზაში $P_{H_2O}/P_{H_2}$ წონასწორული შეფარდება (FeO) შემცველ თხევად ლითონთან

| ლითონში პროცენტული შემცველობა | | $P_{H_2O}/P_{H_2}$-ს წონასწორობა გარკვეულ ტემპერატურაზე (°C) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| O | FeO | 1540 | 1600 | 1800 | 2000 | 2300 |
| 0,0111 | 0,05 | 0,0675 | 0,0426 | 0,0131 | 0,0038 | 0,0015 |
| 0,0222 | 0,10 | 0,1350 | 0,0852 | 0,0262 | 0,0076 | 0,0029 |
| 0,0444 | 0,20 | 0,2700 | 0,1604 | 0,0524 | 0,0152 | 0,0058 |
| 0,0666 | 0,30 | 0,4050 | 0,2556 | 0,0788 | 0,0222 | 0,0077 |
| 0,111 | 0,50 | 0,6750 | 0,4260 | 0,1310 | 0,038 | 0,0145 |
| 0,222 | 1,00 | — | 0,8520 | 0,2620 | 0,076 | 0,0290 |

ნახშირორჟანგის აირთან შედარებით, დამცველ აირად წყლის ორთქლის გამოყენება შედუღების დროს გაძნელებულია იმით, რომ როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ლითონის განჟანგვა ამ შემთხვევაში იწვევს ლითონის წყალბადით ზედმეტად გაჯერებას.

აცეტილენ-ჟანგბადის ალი ხშირად გამოიყენება ლითონების აიროვანი შედუღებისა და ჭრის დროს. აცეტილენის სრული წვა ხდება შემდეგი რეაქციით

$$C_2H_2+2{,}5O_2=2CO_2+H_2O+Q,$$

ე. ი. აცეტილენის 1 მოცულობის სრული წვისათვის საჭიროა ჟანგბადის 2,5 მოცულობა.

აცეტილენის წვის რეაქციის სითბო შედგება აცეტილენის ეგზოთერმული დაშლის რეაქციისა და ნახშირბადისა და წყალბადის წვის პირველადი რეაქციების სითბოთა ჯამისაგან.

აცეტილენის დაშლისას

$$C_2H_2\rightleftarrows 2C+H_2+Q_0 \qquad (IX.39)$$

რეაქციის მიხედვით, დაშლის სითბო $Q_0=5{,}39$ კკალ/გ-მოლი ან $\frac{53{,}9\cdot 1000}{26{,}036}=$

$=2070\ \frac{\text{კკალ}}{\text{კგ}}$, ხოლო $C$ და $H$-ის წვის სითბო ტოლია:

$$\left.\begin{aligned} &C+0{,}5O_2\rightleftarrows CO+26{,}84 \text{ კკალ/გ-მოლი;}\\ &C+O_2\rightleftarrows CO_2+94{,}45 \text{ კკალ/გ-მოლი;}\\ &CO+0{,}5O_2\rightleftarrows CO_2+67{,}61 \text{ კკალ/გ-მოლი} \end{aligned}\right\} \qquad (IX.40)$$

$$H_2+0{,}5O_2\rightleftarrows H_2O_{(\text{ორთქლი})}+57{,}44 \text{ კკალ/გ-მოლი;}$$

$$H_2+0{,}5O_2\rightleftarrows H_2O_{(\text{სითხე})}+68{,}35 \text{ კკალ/გ-მოლი.}$$

აქედან, საერთო სითბო იქნება

$$Q=311{,}15 \text{ კკალ/გ.მოლი,}$$

ან

$$Q=\frac{311{,}15\cdot 1000}{36{,}036}=11950 \text{ კკალ/კგ.}$$

თუ დავუშვებთ, რომ $H_2O$ მთლიანად ორთქლის სახით გვაქვს, 20°C და 760 მმ ვერცხ. წყ. სვ. დროს აცეტილენის თბოუნარიანობა გვექნება

$$Q = \frac{300.64 \cdot 1000 \cdot 1.09}{26,036} = 12600 \text{ კკალ/მ}^3.$$

სანთურის მილტუჩის გამოსავალში წარმოიქმნება შემდეგი ალი, რაც განაპირობებს რეაქციებს, რომლებიც ახასიათებენ აცეტილენის წვის პროცესის საწყის და სასრულ სტადიებს. ეს რეაქციები მიახლოებით შემდეგნაირად მიმდინარეობს:

1) ჟანგბადის ხარჯზე, რომელიც სანთურიდან შედის

$$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2;$$

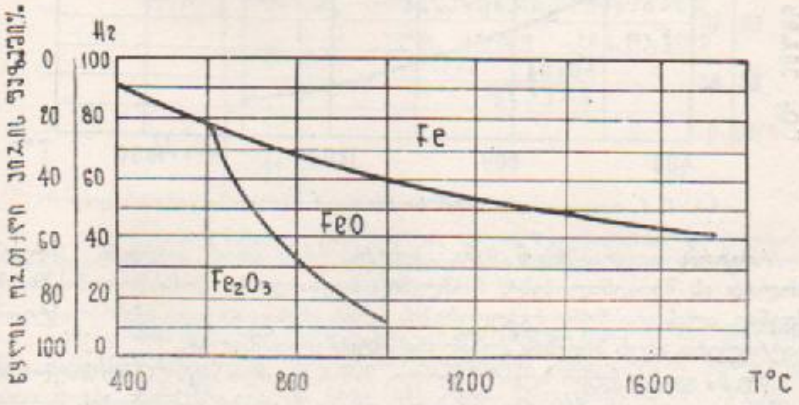
2) გარემომცველი ჰაერის ჟანგბადის ხარჯზე

$$2CO + H_2 + 1,5O_2 = 2CO_2 + H_2O + 203,57.$$

როგორც ამ რეაქციებიდან ჩანს, აცეტილენის წვისათვის CO-სა და $H_2$-ის არეში აცეტილენის ერთ მოცულობაზე $V_0$ საჭიროა სანთურიდან შემოსული ჟანგბადის ამდენივე მოცულობა $V_g$. ასეთი ნარევისაგან მიღებულ ალს ნორმალური ეწოდება. მაგრამ, თუ მხედველობაში მივიღებთ იმას, რომ წყლის ორთქლის წყალბადის მცირე ნაწილი იწვის საწვავი ნარევის ჟანგბადის ხარჯზე და ჟანგბადი არ არის სუფთა, ნორმალური ალი შეიძლება წარმოიქმნას მხოლოდ სანთურიდან შემავალი ჟანგბადის რამდენადმე ჭარბი რაოდენობის დროს, რომელიც ტოლია

$$\beta_0 = \frac{V_g}{V_0} = 1,1 \div 1,2. \qquad (IX.41)$$

აცეტილენ-ჟანგბადის ალის ქიმიური შედგენილობა მის სხვადასხვა ნაწილში განსხვავებულია, რაც დამოკიდებულია აიროვანი ნარევის შედგენილობაზე და ალის მიერ ჰაერის შეწოვის პირობებზე. შედუღების პროცესისათვის ყველაზე დიდ ინტერესს იწვევს ალის შუა ზონის შედგენილობა, რომელიც ალის გულთან უშუალოდ ახლოს მდებარეობს.




ნახ. IX.4. რკინის ჟანგეულებთან და რკინასთან $H_2$-ის წონასწორობის დიაგრამა.

ალის გულის სპექტრული ანალიზით აღმოჩენილია ნახშირწყალბადების სპექტრული ზოლები, რომელსაც გამოასხივებს ნახშირბადის მოლეკულა. გარე ზონის სპექტრულმა ანალიზმა გამოავლინა OH რადიკალის თანხლება და ა.შ.

ყოველივე ზემოაღნიშნულიდან შესაძლოა დავასკვნათ:

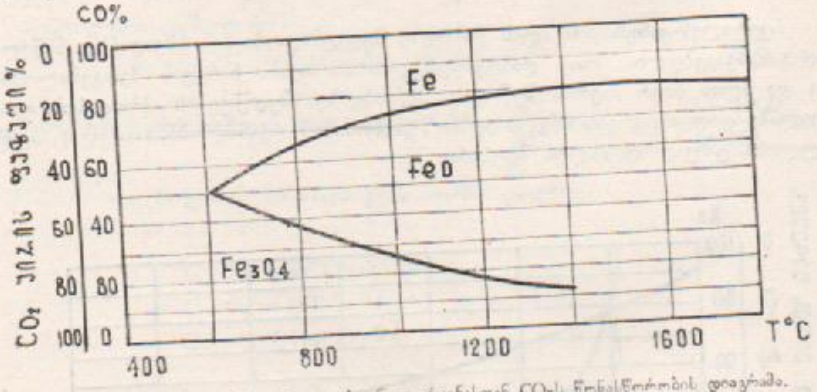
1. აცეტილენთან ჟანგბადის შეფარდების დროს მოცულობით $\beta_0 = 1{,}1 \div 1{,}2$ ნარევში CO-ს და $H_2$-ის შემცველობა ალის შუა ზონაში მიაღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას: CO-სათვის 60÷66% და $H_2$-სათვის 34÷40%;

2. ალის შუა ზონაში $\beta_0$-ის შეფარდების ზრდასთან ერთად CO-სა და $H_2$-ის რაოდენობა მცირდება, ხოლო $CO_2$-ისა და $H_2O$-ს რაოდენობა იზრდება;

3. შედუღების ალში ატომური წყალბადის შემცველობა მეტია, ვიდრე მოლეკულურის;

4. ალის გულიდან დაცილებასთან ერთად როგორც გრძივი, ისე განივი მიმართულებით CO-სა და $H_2$-ის რაოდენობა მცირდება, ხოლო $CO_2$, $H_2O$-სა და $N_2$-ის რაოდენობა იზრდება.

როგორც ცნობილია, მრავალი საბჭოთა და უცხოელი ავტორები არასწორად ყოფდნენ აცეტილენ-ჟანგბადის ალს დამჟანგავ, ნეიტრალურ და დამანახშირბადიანებელ ალებად. ნეიტრალური ალის გამოყოფა დაუსაბუთებელია, რადგანაც ნამდვილად ნეიტრალური ალი მოცემული შედგენილობის, ტემპერატურისა და წვის დროს არ ჟანგავს და არ განჟანგავს ლითონს, იმყოფება რა ამაუე დროს წონასწორობაში თვით ლითონთან და მის უდაბლეს ჟანგეულებთან. საშემდუღებლო ალი, რომელშიც $\beta_0 = 1{,}1 \div 1{,}2$, არამც თუ ჟანგავს, არამედ ზოგიერთ შემთხვევაში აღადგენს კიდეც საშემდუღებლო აბაზანის ლითონს ალის შუა ზონაში CO-სა და $H_2$-ის მაღალი კონცენტრაციის გამო. IX.4 და IX.5 ნახაზებზე მოცემულია რკინის ჟანგეულებთან და რკინასთან $H_2$-სა და CO-ს წონასწორობის დიაგრამები.



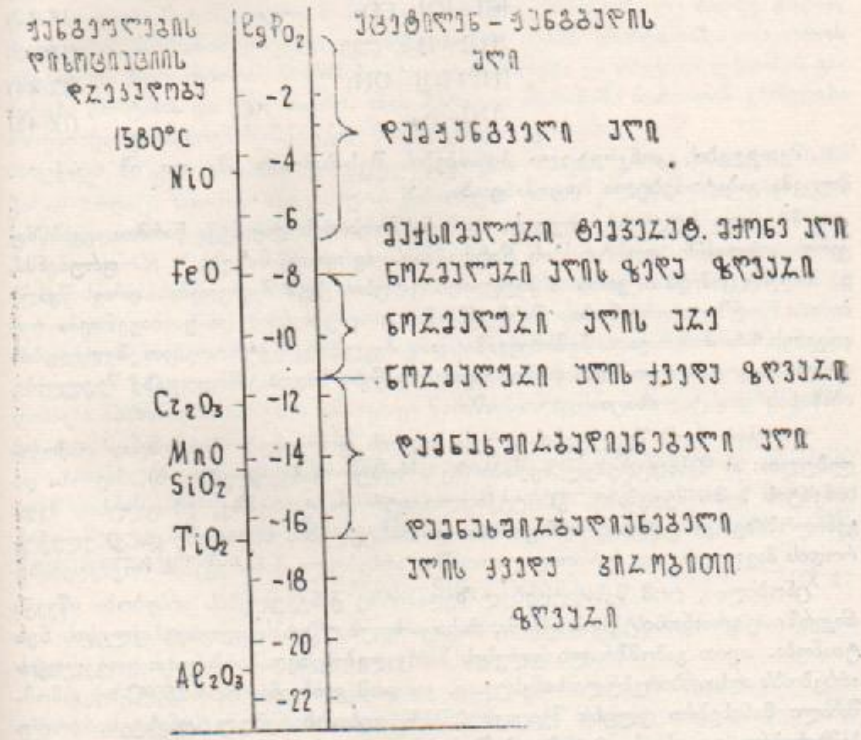

ნახ. IX.5. რკინის ჟანგეულებთან და რკინასთან CO-ს წონასწორობის დიაგრამა.

როგორც დიაგრამებიდან ჩანს, ნეიტრალურნი არიან აირიანი ნარევების მხოლოდ ის შედგენილობები, რომლებიც მდებარეობენ წონასწორობის ხაზზე, ამდენად, ალის არასწორი რეგულირების დროს (რასაც ადგილი აქვს პრაქტიკაში) ნეიტრალური ალის მიღების ალბათობა მეტისმეტად მცირეა.

თუ $\beta_0$ გვაქვს ქვემო ზღვარის ტოლი, მაშინ ადგილი აქვს CO-ში მთელი ნახშირბადის დაჟანგვას. ნარევში ჟანგბადის უფრო ნაკლები რაოდენობის შემთხვევაში ალს ჰარბად გააჩნია თავისუფალი ნახშირბადი, რომელიც შემდგომ იწვის

ჰაერის ჟანგბადში და კონუსის სახით წარმოქმნის დამატებით ზონას; შედუღების დროს აქვს ლითონის დანახშირბადიანების უნარი. ნორმალურ ალში ჟანგბადის შემცველობის ზემო ზღვარი მყარდება CO-სა და $H_2$-ის რკინის ქვეჟანგთან (FeO) ჰეტეროგენული წონასწორობის არსებობის პირობებში. ანალიზებით დადგენილია, რომ ჟანგბადის მაქსიმალურად დასაშვები შემცველობა ნორმალურ ალში უნდა შეესაბამებოდეს შეფარდებას $\beta_0 = 1{,}3$. ალში ჟანგბადის უფრო მეტი რაოდენობის დროს სამშდუღებლო აბაზანის ზედაპირზე წარმოიქმნება ჟანგის ფურჩები, რაც ხარისხობრივად ახასიათებს ნორმალური ალიდან დამჟანგავზე გადასელას.

ა. ნ. შამკოვი იყო პირველი მეცნიერი—მკვლევარი, რომელმაც მრავალი ცდისა და თერმოდინამიკური გაანგარიშების საფუძველზე მოგვცა ნომოგრამა (ნახ. IX. 6). ნომოგრამაზე ნაჩვენებია აცეტილენ-ჟანგბადის ალის აიროვანი ნარევის შედგენილობასა და ფოლადების შედუღების დროს სხვადასხვა მალეგირებელი ელემენტების დაჟანგვის შესაძლებლობათა შორის კავშირი.




ნახ. IX.6. აცეტილენ-ჟანგბადის ალის აიროვანი ნარევის შედგენილობასა და ფოლადის შედუღების დროს სხვადასხვა მალეგირებელი ელემენტების დაჟანგვის შესაძლებლობათა შორის კავშირი 1580°C-ზე.

ნომოგრამის შუა ვერტიკალურ ზოლში მოცემულია $\lg p_{O_2}$-ის მნიშვნელობანი. მის მარცხნივ ნაჩვენებია ზოგიერთი ელემენტის ჟანგეულების დისოციაციის დრეკადობა. მარჯვნივ —ალის სხვადასხვა არის შედგენილობა $V_{O_2}/V_{C_2H_2}$ განსხვავებული შეფარდების დროს. ნათელია, რომ ფოლადში ქრომის საგრძნობი შემცველობისა და აირის ალის ნორმალური რეგულირების შემთხვევაში

($V_{O_2}/V_{C_2H_2}=1\div1{,}3$) წარმოებს $Cr_2O_3$ ქანგეულის წარმოქმნა, ხოლო თუ აღი გამოიყენება აცეტილენის ჭარბი შემცველობით (ე. ი. $V_{O_2}/V_{C_2H_2}<1$), მაშინ დაჟანგვას ადგილი არ ექნება.

Al, Si და Ti დაჟანგვის თავიდან აცილება აიროვანი შედუღების დროს შეუძლებელია (იმ შემთხვევაშიც კი, როცა $V_{O_2}/V_{C_2H_2}>0{,}5$).

## § IX.5. ნაკერში ფორების წარმოქმნა

ფორიანობა არის შენადუღი ნაკერის ერთ-ერთი ძირითადი დეფექტი რკალური შედუღების დროს. მისი წარმოქმნა დაკავშირებულია თხევადი ლითონის აირებით გადაჯერებასა და კრისტალიზაციის დროს მათი გამოყოფის პირობებზე რასაც თავის მხრივ უკავშირდება გამყარებისას ლითონში აირების ხსნადობის რეაქციები, რომელთა შედეგადაც ლითონში წარმოქმნილი უხსნადი აირები შემდეგია

$$[C]+[O]=CO; \qquad (IX.42)$$

$$2[H]=H_2; \qquad (IX.43)$$

$$[H]+[O]=OH; \qquad (IX.44)$$

$$2[N]=N_2. \qquad (IX.45)$$

შედუღების კონკრეტული პირობების შესაბამისად ამა თუ იმ რეაქციას მიეცემა გაბატონებული მდგომარეობა.

მრავალი მკვლევარი თვლის, რომ ნახშირბადის დაჟანგვა წარმოადგენს ნაკერის ლითონში ფორიანობის წარმოქმნის ძირითად მიზეზს. ი. ფრუმინმა, ვ. პოდგაეცკიმ და ი. კირდომ მიუთითეს ფლუსის ქვეშ შედუღების დროს წყალბადის როლზე ფორიანობის წარმოქმნაში. კ. ლუბავსკიმ და ვ. ბაჟენოვმა დაადგინეს, რომ მრავალ შემთხვევაში დაფარული ელექტროდებით შედუღების დროს ნაკერის ფორიანობა დამოკიდებულია წყალბადის გამოყოფაზე შედუღები აბაზანის კრისტალიზაციის პროცესში.

ფლუსის ქვეშ შედუღების დროს ნაკერის ფორიანობა ძირითადად დამოკიდებულია: ა) შესადუღებელ ზედაპირზე არსებულ ქანგეულებზე, ბ), ჰაერისა და სინესტის ზემოქმედებაზე, გ) ტექნოლოგიურ ფაქტორებზე, დ) ფლუსის შედგენილობაზე, ე) ფლუსის აორთქლებასა და მარცვლების სიდიდეზე და ვ) ელექტროდის მავთულსა და ძირითად ლითონში არსებული მინარევების მოქმედებაზე

ცნობილია, რომ შესადუღებელ ზედაპირზე ქანგეულების არსებობა იწვევს ნაკერში ფორიანობის წარმოქმნას, რასაც ხელს უწყობს აგრეთვე ფლუსის ნესტიანობა. თვით გამომშრალი ფლუსის მარცვლების ზედაპირზეც კი ყოველთვის არსებობს ადსორბირებული სინესტე. ი. კირდომ გვიჩვენა, რომ 150°C-ზე გამომშრალი მინისებრი ფლუსი შეიცავს 0,03% ადსორბირებულ სინესტეს, ხოლო პემზისებრი ფლუსი — 0,15%. პემზისებრი ფლუსის ქვეშ შედუღებისას ნაკერის ლითონში ფლუსიდან გადადის წყალბადის თითქმის 7%, მაშინ როცა ღია რკალით შედუღებისას ნაკერის ლითონში რჩება 1%-ზე ნაკლები წყალბადი, რომელიც იმყოფება დანაფარში. დადგენილია, რომ 950°C-ზე პემზისებრი ფლუსის გამოწვა 5 საათის განმავლობაში გვაძლევს ფორიანობის თავიდან აცილების საშუალებას.

ნაკერის ლითონში ფორები წარმოიქმნება, როცა შედუღების პროცესში ლითონის აბაზანა ჰაერში მყოფი აზოტისაგან ცუდად არის დაცული. კ. ლუბავს-

კის შეხედულებით, ფორიანობა თხევად ლითონში შესაძლებელია წარმოიქმნას შემდეგი რეაქციით

$$[FeO]+[C]=[Fe]+CO\uparrow. \qquad (IX.46)$$

ი. ფრუმინის გამოკვლევებით, ფორიანობა ძირითადად წარმოიქმნება არა ჟანგბადის, არამედ აზოტის გავლენით.

ტექნოლოგიური ფაქტორებიდან ნაკერში ფორიანობის წარმოქმნაზე დიდ გავლენას ახდენს შედუღების დენის სახე: უკუპოლარული მუდმივი დენით შედუღების დროს (პლუსი-ელექტროდზე) შეიმჩნევა მინიმალური ფორიანობა, ხოლო პირდაპირი პოლარობის დროს კი—გაცილებით მეტი. ცვლადი დენით შედუღებისას ადგილი აქვს ნაკერის შედარებით დიდ ფორიანობას.

თხევადი ლითონიდან აირების გამოყოფის პირობებიც დიდ გავლენას ახდენს ფორების წარმოქმნაზე. რადგანაც თხევად ლითონში წყალბადისა და აზოტის ხსნადობა მეტია, ვიდრე მყარში, ხოლო დიფუზიის სიჩქარე ძალზე დიდია, შედუღების აბაზანის ყოველი ელემენტარული ფენის კრისტალიზაციის დროს თხევად და მყარ ლითონს შორის ხდება გადანაწილება და თხევადი ლითონის გაჯერება აზოტითა და წყალბადით. ამის შეღეგად აბაზანაში თანდათან გროვდება აირები და გადაჯერების შედეგად წარმოიქმნება ფორები.

ნაკერის ფორიანობაზე გარკვეულ გავლენას ახდენს კრისტალიზაციის სიჩქარის ზრდაც: სითბოს ინტენსიური წართმევის დროს კრისტალების ზრდა წინ უსწრებს აირის ბუშტულების ზრდასა და ამოტივტივებას, რის შედეგადაც ჩნდება ფორიანობა. რკალის სწრაფი გადაადგილებაც დიდად ზრდის ნაკერის ფორიანობას. გარდა ამისა, ფორიანობისადმი მიდრეკილება იზრდება დენის ძალისა და ძირითადი ლითონის ტემპერატურის შემცირებით. ანალოგიურად მოქმედებენ ის ფაქტორებიც, რომლებიც იწვევენ კრისტალების ზრდას. აირების გამოყოფაზე გარკვეულ ზეგავლენას ახდენს თხევადი ლითონის აბაზანის ფორმაც: ფართო და დაბალი აბაზანიდან აირების გამოყოფა წარმოებს უფრო იოლად, ვიდრე ვიწრო და ღრმა აბაზანიდან.

ცნობილია, რომ ფლუსში $SiO_2$-ისა და $CaF_2$ დიდი შემცველობა ამცირებს ფორიანობას. ასეთი გავლენა შეიძლება აიხსნას ფტორის წყალბადთან ნათესაობით. შედუღების დროს წარმოიქმნება სილიციუმის ტეტრაფტორიდი $SiF_4$ შემდეგი რეაქციით

$$2CaF_2+3SiO_2=SiF_4+2CaSiO_3. \qquad (IX.47$$

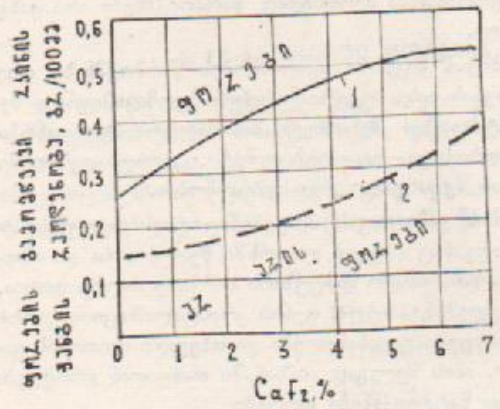
რკალის სტაბილურობის გაზრდისათვის ფლუსში ტუტე ნაერთების შეყვანა იწვევს ფორიანობისადმი მიდრეკილების საგრძნობ ზრდას.

ზემოქმედება წყლის ორთქლსა და წყალბადთან იწვევს წყალბადის შეკავშირებას ფტორთან HF-ის სახით, რომელიც არ იხსნება თხევად ლითონში ამიტომ ფლუსში $SiO_2$ მუდმივი შემცველობისას ფორიანობისადმი მიდრეკილება კლებულობს $CaF_2$-ის რაოდენობის ზრდასთან ერთად (ნახ. IX.7). ფლუსში $SiO_2$-სა და $CaF_2$-ის რაოდენობათა შეფარდება დიდ გავლენას ახდენს ფორიანობაზე (ნახ. IX. 8). გრაფიკზე მოტანილია მრუდი, რომელიც შეესაბამება ფორმულას:

$$\frac{(CaF_2)^2\cdot(SiO_2)^3}{[\,100-(CaF_2+SiO_2)^2\,]}=\text{const}. \qquad (IX.48)$$

სადაც კომპონენტების შემცველობა გამოსახულია მოლურ პროცენტებში. წონასწორულ პირობებში მრუდი გამოსახავს ფლუსების შედგენილობას, რომლებიც

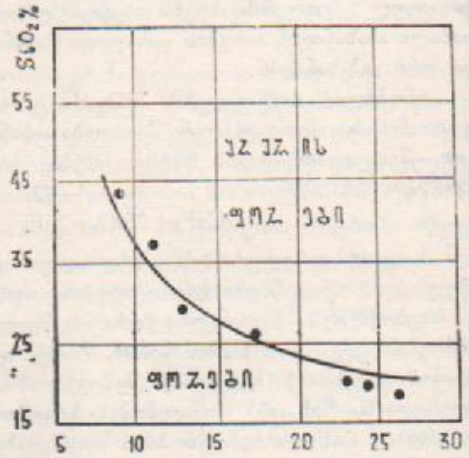
იძლევიან $SiF_4$-ის ერთნაირ პარციალურ წნევას. გარდა ფლუსის ქიმიური შედგენილობისა, ფორიანობისადმი მიდრეკილებაზე დიდ გავლენას ახდენს მისი მარცვლების ზომები, აღნაგობა და ნაყარი წონა, ეს ბოლო განსაკუთრებით მკვეთრად ვლინდება პემზისებრი ფლუსების გამოყენების შემთხვევაში.




ნახ. IX.7. ფორიანობისადმი მიდრეკილებაზე $CaF_2$-ის გავლენა $SiO_2$-ის მუდმივი შემცველობის დროს: 1 — დ. რაბკინის მონაცემები; 2 — კ. ლუბავსკისა და მ. ტრომფეევის მონაცემები.

ფორიანობის თავიდან აცილება შესაძლებელია თხევადი ლითონის აბაზანაში განმაჟანგველების გარკვეული რაოდენობით შეყვანით (მაგალითად 0,05% Ti, ან 0,06% Al, ანდა 0,10% Si). ამასთანავე დადგენილია, რომ ნახშირბადი არ იწვევს ფორიანობისადმი მიდრეკილების ზრდას, გოგირდი და სელენის დიდი რაოდენობა კი, პირიქით, მკვეთრად ზრდის ნაკერის ფორიანობას.

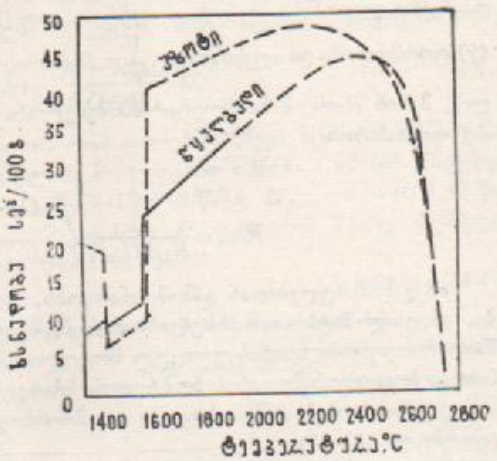
როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, შედუღების აბაზანის კრისტალიზაციის დროს აირის ბუშტულების წარმოქმნა ყოველთვის დაკავშირებულია აირების ხსნადობის ცვლილებასთან სხვადასხვა ტემპერატურის დროს. რკალურ შედუღების პროცესში ლითონი ხურდება ტემპერატურის ფართო დიაპაზონში — დნობის ტემპერატურიდან დუღილის ტემპერატურამდე. დნობის ტემპერატურაზე თხევადი ლითონი ხსნის გაცილებით უფრო მეტი რაოდენობის აირებს, ვიდრე მყარ მდგომარეობაში. ტემპერატურის თანდათანობითი აწევით აირების ხსნადობა ლითონში დასაწყისში სწრაფად იზრდება, ხოლო შემდეგ პროცესი ნელა მიმდინარეობს. ხსნადობის მრუდი გადის მაქსიმუმზე; ტემპერატურის შემდგომი ზრდით იგი თანდათან ეცემა და დუღილის ტემპერატურაზე ნულს უტოლდება.




ნახ. IX. 8. ფლუსში $SiO_2$-ისა და $CaF_2$-ის შემცველობათა შეფარდების გავლენა ფორიანობაზე.

ი. ი. ფრუმინმა მრავალი თერმოდინამიკური გაანგარიშების საფუძველზე შეადგინა წყალბადისა და აზოტის ფოლადში ხსნადობის დიაგრამა (ნახ. IX. 9). როგორც დიაგრამიდან ჩანს, წყალბადი მაქსიმალურად იხსნება რკინაში 2400°C-ზე, ხოლო აზოტი — 2200°C. თუ შევადარებთ ამ ციფრებს ელექტროდის ბოლოდან მოწყვეტილი ლითონის

წვეთის საშუალო ტემპერატურას (~ 2150 °C), რკალში გადატანის დროს ლითონის წვეთისა (~ 2200÷2500 °C) და ლითონის თხევადი აბაზანის საშუალო ტემპერატურას (—1770°C), შეიძლება მივიდეთ იმ დასკვნამდე, რომ ლითონის აზოტითა და წყალბადით მაქსიმალური გაჯერება უნდა მიმდინარეობდეს რკალში ლითონის წვეთის გადატანის დროს. როგორც IX.9 ნახაზიდან ჩანს, წყალბადის მაქსიმალური ხსნადობა რკინაში შეადგენს 43 სმ³/100 გ, ანუ 0,0039%; აზოტისა—47 სმ³/100 გ, ანუ 0,059%. წყალბადის შემცველობა ნაკერში დაფარული ელექტროდით შედუღების დროს დამოკიდებულია დანაფარის ტიპზე.




ნახ. IX. 9. აზოტისა და წყალბადის ხსნადობა რკინაში ტემპერატურის ცვლილებების შესაბამისად.

ცნობილია, რომ ბუშტულების წარმოქმნა თხევად ლითონსა და, საერთოდ, სითხეებში, ყოველთვის მიმდინარეობს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე: შურპლის ძირზე, ღუმლის ქვედაზე ან ლითონისა და წიდის გამყოფ ზედაპირზე. ბუშტულების ზრდა და მოწყვეტა წარმოებს სხვადასხვანაირად, დასველების კუთხის Θ სიდიდესთან დაკავშირებით.

$V$ მოცულობისა და $F$ ზედაპირული ფართობის მქონე აირის ბუშტულის წარმოქმნისათვის საჭირო $L$ მუშაობა განისაზღვრება შესაბამისად აირისა და სითხის სასრული და საწყისი წნევის პოტენციური ენერგიების სხვაობით, აგრეთვე იმ მუშაობით, რომელიც იხარჯება სითხის ზედაპირული დაჭიმულობისა და კედლებთან ადგეზიის ძალების ქმედების გადასალახავად, ე. ი.

$$L = -(p_{ა} - p_{ატ})V + \sigma F\left[1 - \frac{F_{ად}}{F}(1 - \cos\Theta)\right], \qquad (IX.49)$$

ნახ. IX.10. აირის ბუშტულის ჩასახვის სქემა.

სადაც $p_{ა}$ არის ბუშტულაში აირის წნევა; $p_{ატ}$—სითხეში წნევა; $\sigma$-ფაზათაშორისი დაჭიმულობა; $\Theta$—დასველების ანუ ზღვრული კუთხე; $F_{ად}$—ადგეზიის ძალების მოქმედების ზედაპირი (ნახ. IX. 10).

(IX.49) ფორმულის თანახმად, მყარი ფაზის ზედაპირზე აირის ბუშტულის ჩასახვის ალბათობა მეტია იმ ადგილებში, სადაც $F_{ად}/F$ მაქსიმალურია. $\Theta$-ს ნებისმიერი მნიშვნელობის დროს ეს ფარდობა იქნება უდიდესი, მაგალითად, შესადუღებელ დეტალებს შორის დარჩენილ ღრეჩოებში, ძირითადი ლითონის გაუმდნარი კრისტალების მარცვლების საზღ-

ვრებთან ვიწრო ფოსოებში, კრისტალიზაციის ფრონტის დროს მოზარდ კრისტალებს შორის ღრმულებში და სხვ.

$L$ სიდიდე მიახლოებით შესაძლებელია ჩავთვალოთ ბუშტულების წარმოქმნის ზონაში თხევადი და მყარი ფაზების აირებით გადაჯერების პროპორციულად ე. ი.

$$L=(K_1\Delta U_{ახ}+K_2\Delta U_{ბე})V, \qquad (IX.50)$$

სადაც $K_1$ და $K_2$ პროპორციულობის კოეფიციენტებია; $\Delta U_{ახ}$ და $\Delta U_{ბე}$— თხევადი და მყარი ლითონის აირებით გადაჯერება. თუ (IX. 50) განტოლებას ჩავსვამთ (IX. 49) ფორმულაში და აღვნიშნავთ $\frac{V}{F}=R$ (აირის ბუშტულის ზომის მახასიათებელი), მაშინ $R$-ის მინიმალური მნიშვნელობა ერთნაირ პირობებში შეიძლება ასე გამოისახოს

$$R_{min}=\frac{\sigma\left|1-\frac{F_{ად}}{F}\cdot(1-\cos\Theta)\right|}{K_1\Delta U_{ახ}+K_2\Delta U_{ბე}+(p_s-p_{ახ})}. \qquad (IX.51)$$

ამ გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ რამდენადაც მეტია გადაჯერება, იმდენად პატარაა ჩასახული აირის ბუშტულა (ოღონდ შესაბამისად მეტია მათი რაოდენობა სითხის ერთეულ მოცულობაში ან მყარი ფაზის ზედაპირზე). სითხის მოცულობაში აირის ბუშტულის ჩასახვა შესაძლოა მისი შედარებით დიდი პირველადი ზომების შემთხვევაში და მოითხოვს დიდი მუშაობის შესრულებას (ფორმულა IX. 49).

კრისტალიზაციის შეჩერების დროს, როცა გვაქვს ფაზათა გამყოფი უძრავი საზღვარი, დიფუზიური ნაკადის მიმართულება პრაქტიკულად განისაზღვრება მყარ ფაზაში გამყოფ საზღვართან აირის კონცენტრაციის ($U_{ბე}$) შეფარდებით თხევად ფაზაში აირის საშუალო კონცენტრაციასთან ($U_{ახ}$). ამგვარად, კრისტალიზაციის შეჩერების მომენტში მზარდი კრისტალების ზედაპირები წარმოადგენენ წყალბადისა და აზოტის ბუშტულების ჩასახვის ერთგვარ ხელსაყრელ უბნებს.

თუ დავუშვებთ, რომ აირის ბუშტულის ზრდის საწყის პერიოდში გარემომცველი აირის გადაჯერება რჩება მუდმივი და არ მივიღებთ მხედველობაში მზარდ ბუშტულაში წნევის ცვლილებას, მაშინ სფერული გარსაცმისაკენ აირის ნაკადის გადასვლა (სიმარტივისათვის მიღებულია $F_{ად}=0$) გარემომცველი სითხიდან $d\tau$ დროში გამოიანგარიშება ფორმულით

$$dQ=4\pi R^2D\frac{\Delta U_{ახ}}{R}d\tau. \qquad (IX.52)$$

ბუშტულის მოცულობის ზრდა $d\tau$ დროის ელემენტარული მატების პარალელურად იქნება

$$dv=\frac{4}{3}\pi d(R^3)=4\pi R^2dR. \qquad (IX.53)$$

ბუშტულაში აირის რაოდენობა გამოისახება

$$dQ=dVU_s, \qquad (IX.54)$$

სადაც $U_s$ აირის რაოდენობაა ბუშტულის ერთეულ მოცულობაში.

(IX. 52) და (IX. 54) განტოლებების შედარება გვაძლევს ბუშტულის ზრდის სიჩქარის გამომსახველ საბოლოო განტოლებას

$$\frac{dR}{d\tau} = D\frac{\Delta U_{ob}}{\Delta U_s R}, \qquad (IX.55)$$

საიდანაც გამომდინარეობს, რომ სიჩქარე იცვლება დიფუზიის კოეფიციენტის პროპორციულად და მცირდება ბუშტულის რადიუსის ზრდის შესაბამისად. (IX. 55) გამოსახულების გამოყენებით შესაძლებელია გამოვიანგარიშოთ დრო, რომლის განმავლობაშიაც ბუშტულა აღწევს $R$ მახასიათებელი სიდიდის ზომებს

$$\tau(R) = \frac{R^2 - R^2_{\min}}{2D\Delta U_{ob}} U_s. \qquad (IX.56)$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ ფორებში წნევა მცირედ აღემატება 1 ატმოსფეროს, მაშინ $U_s$ მნიშვნელობა მიახლოებით იქნება $1 \div 2$ სმ³. დავუშვათ, $\Delta U_{ob} = (10 \div 30)$ სმ³/100 გ; $D_{H_{ob}} = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ სმ/წამი; $D_{N_{ob}} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ სმ/წამი; $\gamma_{Fe} = 7{,}0$ გ/სმ³ და $R^2 \gg R^2_{\min}$. შევაფასოთ $R$ რადიუსის მქონე ბუშტულის ზრდის დროის $\tau$ ხანგრძლივობა (ცხრ. IX.4).

ცხრილი IX.4

*R რადიუსის მქონე ბუშტულის ზრდის ხანგრძლივობა (წამი)*

| აირი | შესადუღებელი ლითონი | R-ის დროს; სმ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| $H_2$ | Fe | 0,04—0,07 | 0,16—0,27 | 1,0—0,17 | 4,7—0,7 | 9,2—1,5 | 16,4—2,7 |
| $N_2$ | Fe | 3,1 —0,5 | 12,5 —2,1 | 78—13,2 | —— | —— | —— |
| $H_2$ | Al | 0,38—0,07 | 1,5 —0,25 | 9,4—1,6 | 39—6,4 | —— | —— |

IX.4 ცხრილიდან ჩანს, რომ აირის ისეთი ბუშტულის წარმოსაქმნელად, რომლის ზომებიც შეესაბამება შენადუღი ნაკერის ლითონში მაკროფორების (1 მმ-ზე მეტია) რეგისტრირებულ ზომებს, აუცილებელია დიდი დრო, თუ აირის მიყვანა განისაზღვრება მხოლოდ ატომური დიფუზიით. ეს საშუალებას გვაძლევს გამოვიტანოთ დასკვნა, რომ კრისტალიზაციის ფრონტის მოძრაობისას წყალბადის ბუშტულის წარმოშობა ნაკლებად სავარაუდოა, რადგანაც კრისტალების ზრდის სიჩქარე ემყარება სითბოს გაცემის სიჩქარეს, რომელიც ორი რიგით მეტია წყალბადის თხევად ლითონში დიფუზიის სიჩქარეზე.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, $CaF_2$ თხევად წიდაში მაღალი ტემპერატურის პირობებში შეიძლება წყლის ორთქლთან რეაქციაში, რის შედეგადაც წარმოიქმნება მდგრადი შენაერთი HF:

$$CaF_2 + H_2O \rightleftarrows CaO + 2HF, \qquad (IX.57)$$

ან

$$CaF_2 + H_2O + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + 2HF. \qquad (IX.58)$$

2500°K ტემპერატურის ზევით შესაძლოა მიმდინარეობდეს რეაქცია

$$CaF_2 + H_2 + \frac{1}{2}O_2 = CaO + 2HF. \qquad (IX.59)$$

თერმოდინამიკური გაანგარიშება გვიჩვენებს, რომ (IX.57) რეაქცია მარცხნიდან მარჯვნივ მიმდინარეობს მხოლოდ 2000°K ტემპერატურის ზემოთ და $CaF_2$-ის დუღილის ტემპერატურის დაბლა.

თავი X

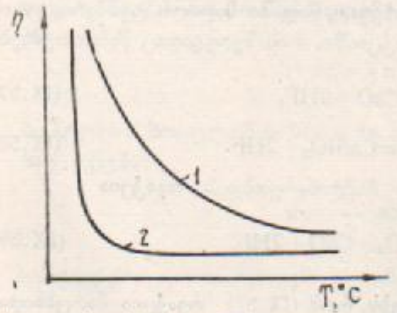
# ფლუსებისა და წიდების როლი დნობით შედუღებაში

## § X.1. წიდების როლი მეტალურგიასა და შედუღებაში

წიდები (ფლუსები) ავტომატური შედუღების, დადუღების, ელექტროწიდური შედუღებისა და გადადნობის დროს დიდ როლს ასრულებს. მათ ეკისრებათ: რკალის ზონისა და შედუღების თხევადი ლითონური აბაზანის დაცვა ჰაერის ჟანგბადისა და აზოტის მავნე გავლენისაგან.; შენადნობი ნაკერის ან დადუღებული ლილვაკის სრულყოფილი ფორმირება; შენადნობ ნაკერში ფორების, ბზარებისა და სხვა დეფექტების თავიდან აცილება და სხვ. ამ მოთხოვნილების დასაკმაყოფილებლად ფლუსები და დაფარვები უნდა გამოირჩეოდნენ გარკვეული ქიმიური, ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით.

წიდების ქიმიურ თვისებებს მიეკუთვნება განჟანგვისა და შენადნობი ნაკერის ლეგირების უნარიანობა, შეიერთოს ჟანგეულები ადვილდნობად შენაერთებში, შესადუღი თხევადი ლითონის აბაზანის განთავისუფლება გოგირდისაგან და სხვ. მათი ფიზიკური თვისებებია ღლობისა და დნობის ტემპერატურა, თბოტევადობა, ობოშემცველობა, სიმკვრივე, სიბლანტე, ელექტროგამტარობა (თხევად მდგომარეობაში), აირშეღწევადობა (ძირითადად წყალბადშეღწევადობა), თბური გაფართოების კოეფიციენტი და სხვ. ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს კი მიეკუთვნებიან: ზედაპირული და ფაზათაშორისი დაჭიმულობა, წიდისა და ლითონის გამყოფ ზედაპირზე ელექტროკაპილარული მოვლენები, აგრეთვე დასველებისა და განღვრის მოვლენები, რომელიც ახასიათებს წიდისა და ლითონის შეჭიდულობას და სხვ.

შესადუღი ფლუსები, დაფარვები და წიდები შედუღების პროცესში ქმნიან მრავალკომპონენტიან სისტემას კრისტალიზაციის ტემპერატურის გარკვეული ინტერვალით. შედუღების მჟავე ფლუსებს გააჩნიათ მინისებრი აღნაგობა, ე. ი. წარმოადგენენ გადამეტცივებულ სითხეებს, რომელთაც არ გააჩნიათ დნობის ტემპერატურა. ტემპერატურის ზრდით მათი სიბლანტე თანდათან ეცემა, ე. ი. ისინი მიეკუთვნებიან „გრძელი" წიდების კატეგორიას. ასეთი გრძელი ფლუსების ქვეშ შედუღების დროს წიდის ჭერჩი გამოდის შედარებით სქელი და გამდნარი წიდის ფარდობითი მასა იზრდება. მჟავესთან შედარებით ფუძე წიდებს გააჩნიათ კრისტალური სტრუქტურა. მათი სიბლანტე ტემპერატურის ცვლილების შესაბამისად იცვლება, რის გამოც მიეკუთვნებიან „მოკლე" წიდების კატეგორიას (ნახ. X.1). ტემპერატურის ზრდით ასეთი წიდების სიბლანტე თავდაპირველად მკვეთრად ეცემა და შედუღების დროს გვაძლევს წიდის შედარებით თხელ ჭერქს. ამ დროს წიდა სწრაფად ჩამოიღვენთება და შორდება რკალის ზონას. წიდის გამყარება მიმდინარეობს მოკლე ტემპერატურულ ინტერვალში.




ნახ. X.1. წიდების სიბლანტის ცვლილება ტემპერატურის ცვლილების მიხედვით: 1—„გრძელი" წიდები; 2 — „მოკლე" წიდები.

შესადუღი ფლუსები, რომლებიც მდნობებად გამოიყენებიან ავტომატური და ნახევრად ავტომატური შედუღებისა და დადუღების დროს, კლასიფიცირდებიან შემდეგი ნიშან-თვისებებით:

ა) დამზადების ხერხის მიხედვით — მდნარი და არამდნარი (კერამიკული);

ბ) ფუძიანობის ხარისხის მიხედვით — მ ჟ ა ვ ე, $SiO_2$ და $TiO_2$-ის მაღალი შემცველობით, და ფ უ ძ ე, CaO, MgO, FeO, $K_2O$, MnO და სხვათა მაღალი შემცველობით (აღსანიშნავია, რომ ამფოტერული ქანგეულები $Al_2O_3$, $Cr_2O_3$, $V_2O_3$ და სხვა, ფუძე წიდებში გვევლინებიან როგორც მჟავე კომპონენტები, ხოლო მჟავე წიდებში, პირიქით, — როგორც ფუძე);

გ) მანგანუმის ქანგეულის შემცველობის მიხედვით — დაბალმანგანუმიანი (<15% MnO), საშუალომანგანუმიანი (15÷30% MnO) და მაღალმანგანუმიანი (>30% MnO);

დ) მარცვლების აღნაგობის მიხედვით — პ ე მ ზ ი ს ე ბ რ ი (გამყარებული წიდის ქაფის ფორიანი ნაწილაკებისაგან შემდგარი) და მ ი ნ ი ს ე ბ რ ი;

ე) გამყარების ხასიათის მიხედვით, ე. ი. სიბლანტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მიხედვით, — „გრძელი" და „მოკლე";

კ) ნაკერის ლითონის ლეგირებისა და ქიმიური აქტივობის ხარისხის მიხედვით — ნ ე ი ტ რ ა ლ უ რ ი ანუ პასიური, რომელიც პრაქტიკულად არ ახდენს რეაგირებას შედუღების აბაზანის თხევად ლითონთან, და ა ქ ტ ი უ რ ი, რომელიც თხევად ლითონთან ურთიერთქმედების შედეგად რამდენადმე ახდენს მის ლეგირებას.

ზ) დანიშნულების მიხედვით — დაბალნახშირბადიანი, დაბალი და მაღალლეგირებული ფოლადებისა და შენადნობების შედუღებისა და დადუღებისათვის, ინდუქციური და აეროვანი დადუღებისა და რჩილვისათვის, ელექტროწიდური გადადნობისათვის და სხვ.

შედუღების წიდების, ფლუსებისა და დაფარვების ქიმიური შედგენილობა ხასიათდება მათი ფუძიანობით ან მჟავიანობით. მოლეკულური თეორიის საფუძველზე წიდის ფუძიანობის (O) ან მჟავიანობის (K) კრიტერიუმს წარმოადგენს მასში შემავალი კომპონენტების შეფარდება. თუ შეფარდება

$$K=\frac{SiO_2+TiO_2+\ldots.\ (\text{მჟავე ქანგეულები})}{CaO+MnO+FeO+MgO+\ldots\ (\text{ფუძე ქანგეულები})}>1, \quad (X.1)$$

წიდები მჟავეა; K=1-ის შემთხვევაში წიდები ნეიტრალურია, ხოლო K<1-ზე — ფუძეა.

წიდების ფუძიანობის ან მჟავიანობის მიხედვით კლასიფიკაცია პირობითია. შედუღებისა და დადუღებისათვის გამოყენებული წიდები, ფლუსები ან დაფარვები ხასიათდებიან $K$-ს შემდეგი მნიშვნელობით: $K=1,2\div1,5$. $K$-ს ამაზე მაღალი მნიშვნელობის შემთხვევაში წიდები შედუღებისათვის აღარ გამოიყენება, რადგანაც $SiO_2$-ის მატებასთან დაკავშირებით სიმჟავის ზრდა იწვევს რკალური პროცესის სტაბილურობის გაუარესებას — წიდა ხდება ძალზე ბლანტი, მისი ქიმიური აქტივობა ეცემა. ფუძიანობის შეფასებისათვის იღებენ წიდის ძირითადი კომპონენტების შეფარდებას ($CaO$-ს $SiO_2$-თან) წონით პროცენტებში ან მოლურ წიდებში

$$O=\frac{\%\ CaO}{\%\ SiO_2}=\frac{N_{CaO}}{N_{SiO_2}}. \quad (X.2)$$

ქიმიური შედგენილობის მიხედვით, ვ. ვ. ლაპინი მეტალურგიულ წიდებს ჰყოფს ხუთ ჯგუფად (ცხრ. X.1).

ცხრილი X.1

**წიდების კლასიფიკაცია ფუძიანობის მიხედვით**

| ჯგუფის № | ჯგუფი | მჟავიანობა, $K$ | ფუძიანობა, $O$ | $SiO_2$ შემცველობა, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | ულტრაფუძიანი | 0—0,5 | 2,5 | 25 |
| 2 | ფუძიანი | 0,5—1,0 | 2,5—1,5 | 25—40 |
| 3 | საშუალო | 1,0—1,5 | 1,5—1,0 | 40—45 |
| 4 | მჟავე | 1,5—3,0 | 1,0—0,5 | 45—60 |
| 5 | ულტრამჟავე | 3,0 | 0,5 | 60 |

ასეთი კლასიფიკაცია შესაძლოა გავრცელდეს ყველა მეტალურგიულ და შესადუღ წიდაზე. შესადუღი ფლუსები, დაფარვები და წიდები ძირითადად მიეკუთვნებიან პირველ სამ ჯგუფს.

ამჟამად წიდის ფუძიანობის განსასაზღვრავად გამოიყენება ორი ხერხი:

1) წიდაში თავისუფალი ჟანგბადის იონების კონცენტრაცია, რომლებიც არ არიან შეკავშირებულნი კომპლექსურ ანიონებთან —

$$R = N_{CaO} + N_{MgO} + N_{MnO} + N_{FeO} - 2N_{SiO_2} - 4N_{P_2O_5} - N_{Fe_2O_3} - N_{Al_2O_3}, \qquad (X.3)$$

სადაც $N$ არის $CaO$, $MgO$ და ა. შ. მოლების რიცხვი.

2) წიდაში ჟანგბადის იონური წილი

$$N_{O^{2-}} = N_{CaO} + N_{MgO} + N_{MnO} + N_{FeO} - 2N_{SiO_2} - 3N_{P_2O_5} - N_{Fe_2O_3} - N_{Al_2O_3}. \qquad (X.4)$$

წიდის ფუძიანობის უფრო ზუსტ მახასიათებელს, კონცენტრაციასთან შედარებით, წარმოადგენს ჟანგბადის იონების აქტივობა $a_{O^{2-}}$.

ამგვარად, წიდის ფუძიანობის ზრდით იზრდება მასში ჟანგბადის იონების კონცენტრაცია და, შესაბამისად, ჟანგვის უნარიანობა მატულობს. მჟავე წიდებს, რომლებიც არ შეიცავენ თავისუფალ ჟანგბადის იონებს, გააჩნიათ შედარებით დაბალი ჟანგვის უნარიანობა. ამ შემთხვევაში ჟანგბადის გადაცემა თხევად ლითონზე წარმოებს ლითონ-წიდის გამყოფ ზედაპირზე რთული კომპლექსური ანიონების დაშლით.

შესადუღებელი აბაზანის თხევადი ლითონიდან აირებისა და არალითონური ჩანართების იოლად მოცილებისათვის აუცილებელია, რომ წიდის გამყარების ტემპერატურა იყოს ლითონის დნობის ტემპერატურაზე გაცილებით დაბალი.

შენადუღი ნაკერის ან დადუღებული ღილვაკის ზედაპირიდან წიდის ქერქის მოცილება უმჯობესდება ლითონისა და წიდის თერმული გაფართოების კოეფიციენტების დიდი სხვაობისა და ლითონ-წიდის საზღვარზე ფაზათა შორის დაჭიმულობის ზრდით.

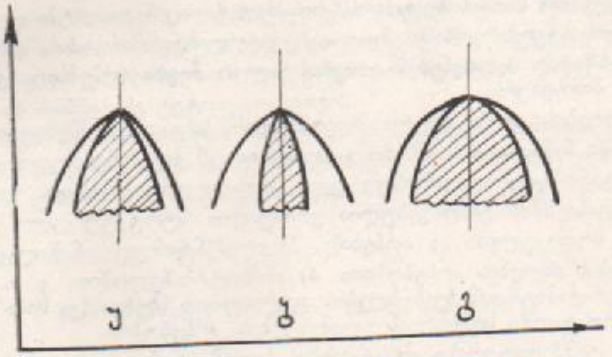
ნაკერის ან დადუღებული ღილვაკის ზედაპირის კარგი დაფარვისათვის ფლუსს, დაფარვას ან წიდას უნდა ახასიათებდეს ზედაპირული დაჭიმულობისა და თხევადი ლითონის გამყოფ ზედაპირთან ფაზათაშორისი დაჭიმულობის დაბალი მნიშვნელობანი.

მჟავე წიდები უფრო მარტივი შედგენილობისაა, ვიდრე ფუძეები. ისინი ძალზე ძნელად კრისტალდებიან, რაც აფერხებს მათი მინერალოგიური სტრუქ-

ტურის შესწავლას. მჟავე წიდების სწრაფი გაცივებით მიიღება მინისებრი ანუ გადამეტცივებული სითხე.

დაბალი სიბლანტის გამო ფუძე წიდები გაცივებით იოლად კრისტალდებიან; ამიტომ მათი მინერალოგიური შედგენილობა უფრო სრულად არის გამოკვლეული. მრავალი კრისტალოოპტიკური გამოკვლევით დადგენილია, რომ ფუძე წიდებში იმყოფება მინერალების კრისტალები, რომელთაგან ზოგიერთის შედგენილობა ეთანადება როგორც მარტივი ჟანგეულების, ასევე ერთი ან რამდენიმე კომპონენტიანი ქიმიური ნაერთების შედგენილობას.

ნაღნობი ქიმიური ნაერთების მდგრადობისა და მათი დისოციაციის ხარისხზე მსჯელობა, ნ. ს. კურნაკოვის აზრით, შესაძლოა დნობადობის დიაგრამებზე ნაჩვენები მაქსიმუმების ხასიათის მიხედვით.




ნახ. X. 2. დნობადობის დიაგრამებზე სინგულარული წერტილები კურნაკოვის მიხედვით.

ბინარული სისტემის დნობადობის დიაგრამის ლიკვიდუსის ხაზზე მახვილი მაქსიმუმის არსებობა (ე. ი. სინგულარული წერტილი) მოწმობს მყარი ფაზიდან თხევადში არადისოცირებულ მდგომარეობაში მყოფი ქიმიური ნაერთების გადასვლას. ამ შემთხვევაში სინგულარული წერტილი ძევს ლიკვიდუსისა და სოლიდუსის ხაზების გადაკვეთაზე (ნახ. X.2). მახვილი მაქსიმუმის არსებობა მხოლოდ სოლიდუსის ხაზზე და მისი არარსებობა ლიკვიდუსის ხაზზე მოწმობს ქიმიური ნაერთის დისოციაციას თხევად მდგომარეობაში გადასვლის დროს (ნახ. X. 2, ბ). ლიკვიდუსისა და სოლიდუსის ხაზებზე სინგულარული წერტილების არყოფნა (ე. ი. შედარებით მომრგვალებული მაქსიმუმები) მოწმობენ ქიმიური ნაერთების დისოციაციის დიდ ხარისხს თხევად მდგომარეობაში მათი გადასვლისას (ნახ. X. 2, გ).

ამგვარად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მყარი მდგომარეობიდან თხევადში წიდის გადასვლის დროს ქიმიური ნაერთების ერთი ნაწილი პრაქტიკულად მთლიანად დისოცირდება შემადგენელ ჟანგეულებად, ხოლო მეორენი განიცდიან მხოლოდ ნაწილობრივ დისოციაციას.

## § X.2. წიდების მყარი აგრეგატული მდგომარეობა

მყარ სხეულებში იონები, ატომები ან ატომთა ჯგუფები განლაგებულია კრისტალური გისოსის კვანძებში, რომლის ირგვლივაც ისინი ასრულებენ რხევით მოძრაობას. ამ რხევების სიხშირე და ამპლიტუდა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. მოცემულ ტემპერატურაზე კრისტალურ გისოსს გააჩნია შიგა (პო-

ტენციური) ენერგიის გარკვეული მარაგი. მიზიდულობის ან განზიდვის ძალების გაწონასწორების შედეგად კრისტალური გისოსის კვანძებს შორის ჩნდება გარკვეული მანძილი. ამგვარად, კრისტალური გისოსის შიგა ენერგია დამოკიდებულია ტემპერატურაზე.

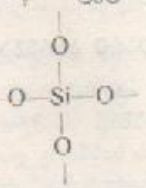
ტემპერატურისა და კრისტალური გისოსის პოტენციური ენერგიის ზრდით რხევის ამპლიტუდა იზრდება — ხდება კრისტალური გისოსის გაფხვიერება — მორყევა. ამასთან, დგება მომენტი, როცა ცენტრების მახლობლად გარკვეულად მოწესრიგებული რხევითი მოძრაობა გარდაიქმნება ქაოსურ მიწოდებით მოძრაობად, რის შედეგადაც კრისტალური გისოსი იშლება. ამ მომენტში ნივთიერება დნება და გადადის თხევად აგრეგატულ მდგომარეობაში.

ნაღნობის ტემპერატურის ზრდით ნაწილაკების კინეტიკური ენერგია იზრდება, მიზიდულების ძალას უკვე აღარ შეუძლია შეაკავოს ისინი სითხეში და ნაწილაკები წყდებიან სითხის ზედაპირს, რის შედეგადაც ნივთიერება გადადის აირის ან ორთქლის მდგომარეობაში. მყარ აგრეგატულ მდგომარეობას, გარდა კრისტალურისა, ხშირად აკუთვნებენ არაკრისტალურ ნივთიერებებსაც, ე. ი. ამორფულსა და მინისებურს.

ნივთიერების კრისტალური მდგომარეობა ხასიათდება შემდეგი ნიშნებით: 1) სივრცეში ნაწილაკების სწორი განლაგებით; 2) ელემენტარული უჯრედებისაგან შემდგარი მკაცრად განსაზღვრული კრისტალური გისოსით, რომლის წვეროებშიც (კვანძებში) განლაგებულია კრისტალის სტრუქტურული ელემენტები (ატომები, მოლეკულები ან იონები); 3) ელემენტარულ ნაწილაკებს შორის მიზიდულობის ძალების არსებობით; 4) ანიზოტროპულობით, ე. ი. ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლების ცვლილებით სხვადასხვა მიმართულებით; აგრეთვე კრისტალში სიმეტრიის ელემენტების არსებობით.

მაღალ ტემპერატურაზე კრისტალების მდგომარეობა დიდად არის დამოკიდებული კრისტალური გისოსის კვანძებს შორის ურთიერთქმედების ძალებზე. ამ უკანასკნელთა სიდიდეზე დიდ გავლენას ახდენს როგორც ნაწილაკების მუხტები, რომლებიც მოთავსებული არიან გისოსის კვანძებში, ასევე ამ ნაწილაკებს შორის მანძილი.

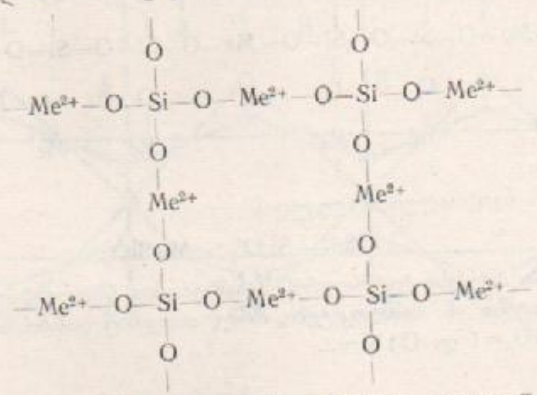
მინერალებში, როგორც მრავალ არაორგანულ შენაერთში, ატომის დაჯგუფებები დამოუკიდებელი მოლეკულების სახით არ გვხვდება, ხოლო ნაწილაკები, რომელთაგანაც შედგება კრისტალი, წარმოადგენს იონებს. მაგალითად, ლითონების ჟანგეულების კრისტალური გისოსის კვანძებში ძირითადად განლაგებულია კათიონები და ჟანგბადის ანიონები. ფუძე ჟანგეულები CaO, MgO, MnO და FeO კრისტალდებიან კუბურ სისტემაში. გისოსის კვანძებში ერთმანეთს რიგრიგობით ენაცვლებიან ლითონის კათიონები $Me^{2+}$ და ჟანგბადის ანიონები $O^{2-}$. ფუძისაგან განსხვავებით, მჟავე წიდები შეიცავენ დიდი რაოდენობით კაჟმიწას ($SiO_2$). ყველა სილიკატური სისტემის სტრუქტურულ საფუძველს შეადგენს სილიციუმ-ჟანგბადიანი ტეტრაედრი $SiO_4^{4-}$, რომლის კრისტალური გისოსის ცენტრში განლაგებული არიან დადებითი იონები — სილიციუმის კათიონები $Si^{4+}$, ხოლო წვეროებში ერთმეორისაგან ტოლ მანძილზე—ჟანგბადის ოთხი მსგავსი ანიონი $O^{2-}$, რომლებიც წარმოქმნიან სწორ ტეტრაედრს



Si—O კავშირი ძალზე მდგრადია და მისი კოვალენტურობა 50%-ია. სილიციუმის ელექტრონების ნაწილი არ გადადის მთლიანად გარემომცველი ჟანგბადის ატომებზე. $SiO_4^{4-}$-ის ტეტრაედრები სივრცეში არსებობენ როგორც ცალკეული, ერთმანეთისაგან იზოლირებული სტრუქტურული ერთეულები, ან ერთდებიან რა წვეროებში განლაგებულ ჟანგბადის იონებთან, წარმოქმნიან კომპლექსურ ანიონებს. ნაერთის ხასიათი ძირითადად დამოკიდებულია ჟანგბადის ფარდობაზე სილიციუმის ატომებთან, ე. ი. O:Si.

ფუძე ჟანგეულების კავშირთან ურთიერთქმედებით წარმოება ჟანგბადის ანიონების $O^{2-}$ გადასვლა $SiO_2$-ში, რის შედეგადაც წარმოიქმნება კომპლექსური ანიონები $Si_xO_y^{z-}$-ის სახით. როცა $O:Si > 4$, სილიკატები გვევლინებიან როგორც ფუძეები, რომლებიც ჟანგბადს შეიცავენ $O^{2-}$ ანიონის სახით. მჟავე წიდების შეფარდება ასეთია: $O:Si < 4$. ამ შემთხვევაში ჟანგბადის იონების (ან ატომების) რიცხვი არასაკმაოა იმისათვის, რომ სილიციუმის ყოველი ატომი შემოფარგლული იყოს ჟანგბადის ოთხი იონით (ატომით). ამ აუცილებლობის საფუძველზე ტეტრაედრები წვეროებით ერთიანდებიან და ჟანგბადის ატომების ნაწილი საერთო ხდება ორი ან რამდენიმე ტეტრაედრისათვის.

მაგალითად, ორთოსილიკატის $Me_2SiO_4$ კრისტალური გისოსის კვანძებში განლაგებულია იზოლირებული $SiO_4^{4-}$ ტეტრაედრები, რომლებიც ერთმანეთთან შეერთებულია ლითონის მარტივი კათიონებით: $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$ და სხვ.:

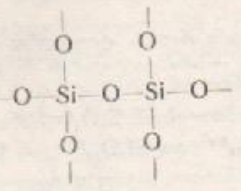


ორთოსილიკატების წარმოქმნა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი იონური სქემით:

$$SiO_4 + 2O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-};$$
$$SiO_4^{4-} + 2Me^{2+} \rightarrow Me_2SiO_4.$$

ორთოსილიკატებში შეფარდება $O : Si = 4$, ხოლო $MeO : SiO_2 = 2$.

ორი ტეტრაედრის შეერთება საერთო ჟანგბადის იონით გვაძლევს ანიონს გაორმაგებული ტეტრაედრით, სადაც შეფარდება $O : Si = 3{,}5$:



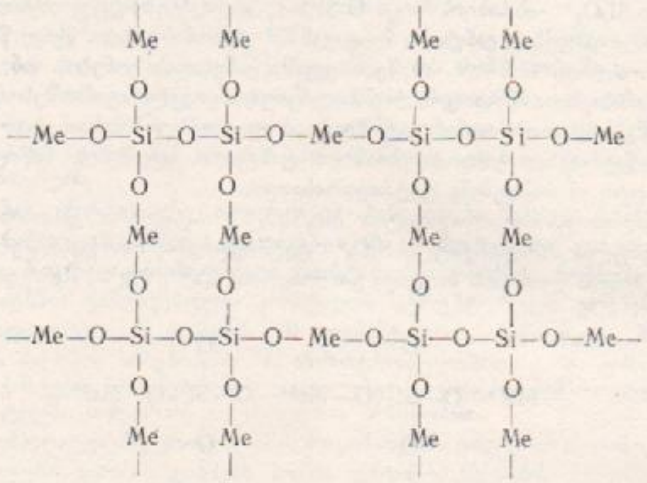
ანიონის საერთო ვალენტობა განისაზღვრება ჟანგბადის გარე ანიონების რიცხვით. $Si_2O_7^{6-}$-ის ტიპის ანიონი უფრო მცირეა, ვიდრე $SiO_4^{4-}$.

გაორმაგებული ტეტრაედრი შედგება სილიციუმის ორი ატომისა და ჟანგბადის შვიდი ატომისაგან, რომელთაგანაც ექვსს გააჩნია თითო გამოუყენებელი ვალენტობა. ამიტომ ჯამური უარყოფითი ძუხტი ექვსის ტოლია.

ორვალენტიანი ჟანგეულების არარსებობის შემთხვევაში წარმოიქმნება ეგრეთწოდებული პიროსილიკატები, რომელთაც ეთანადება შემდეგი ტიპის ნაერთი

$$3MeO + 2SiO_2 = Me_3Si_2O_7.$$

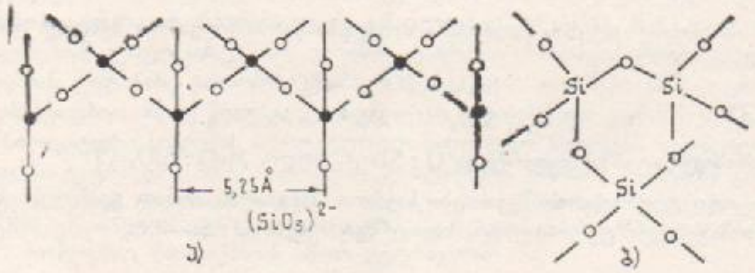
ორვალენტიანი ლითონი თავის თავზე იღებს გამოუყენებელ ვალენტობებს



და წარმოქმნის ნეიტრალურ მოლეკულას

$$3Me^{2+} + Si_2O_7^{6-} = Me_3SiO_7.$$

სამი, ოთხი ან ექვსი ტეტრაედრის შენაწევრებით (შეერთებით) წარმოიქმნება მეტასილიკატები ან ბისილიკატები, რომლთათვისაც დამახასიათებელია ფარდობა $MeO : SiO_2 = 1$ და $O : Si = 3$.




ნახ. X.3. სილიციუმჟანგბადოვანი ანიონის სტრუქტურა: ა) — გაორმაგებული ტეტრაედრის სახით; ბ) — სამი ტეტრაედრის შერგოლების სახით.

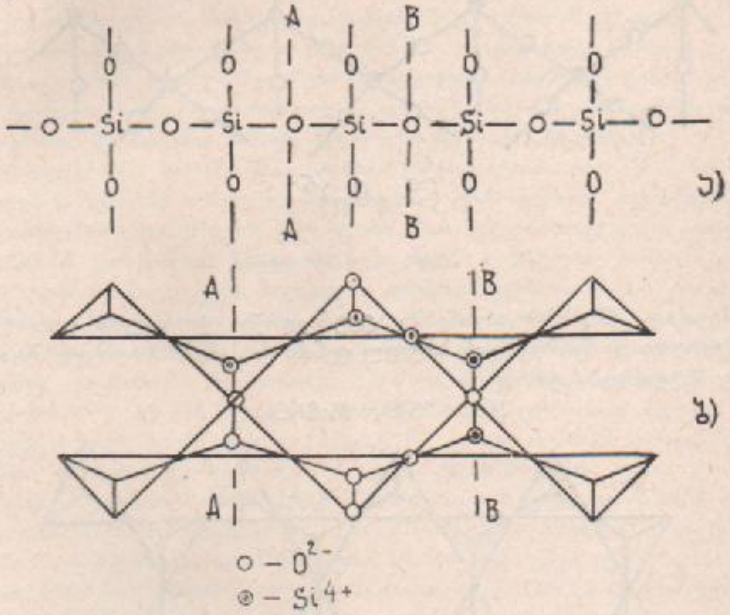
ამ ტიპის სილიკატები მიიღებიან $SiO_4^{4-}$ ანიონების რგოლური თავმოყრით $Si_3O_9^{6-}$ (ნახ. X.3), $Si_4O_{12}^{8-}$ და $Si_6O_{18}^{12-}$, ან ზოგადად $(SiO_3^{2-})_n$ ჯგუფებში იზოლირებული რგოლების სახით, სადაც $n$ იცვლება 3-დან 6-მდე. რგოლისებრ

$Si_3O_9^{6-}$ ანიონებში სამ ატომ სილიციუმზე მოდის ჟანგბადის ცხრა ატომი, ექვსი არაკომპენსირებული ვალენტური კავშირით.

ორვალენტიანი ლითონების ჟანგეულების თანაობის დროს ყოველ $Si_3O_9^{6-}$ ანიონზე მოდის სამი $Me^{2+}$ კათიონი, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ნეიტრალური მოლეკულა. ეს პროცესი შეიძლება დაიწეროს შემდეგნაირად

$$3Me^{2+} + Si_3O_9^{6-} = 3MeSiO_3.$$

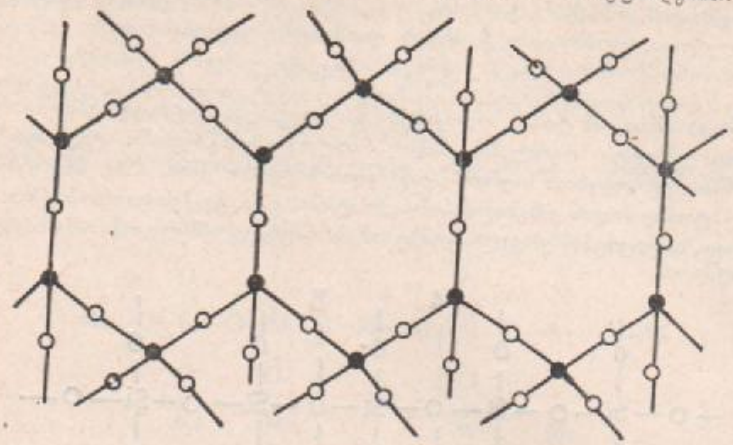
გარდა ამისა, ამ ტიპის სილიკატები წარმოიქმნება ტეტრაედრების (პიროქსენების) უწყვეტი რგოლების სახით. სილიციუმჟანგბადიანი ტეტრაედრები ერთმანეთს უერთდებიან საერთო ჟანგბადის ხიდებით (ნახ. X.4). სილიციუმის ყოველ ატომზე მოდის ჟანგბადის სამ-სამი ატომი, ე. ი. გვაქვს ფარდობა O:Si=3. ამგვარად, სილიციუმის ყოველ ატომზე რჩება ჩაუნაცვლებელი ორ-ორი სავალენტო კავშირი.




ნახ. X.4. სილიციუმჟანგბადიანი ანიონების აღნაგობა: ა) — პიროქსენები; ბ) — ამფიბოლები (სტრუქტურული ერთეულები გამოყოფილია aa-ბბ პუნქტირებით).

ორვალენტიანი ლითონების არსებობის დროს წარმოიქმნება ბისილიკატ $MeSiO_3$-ის ტიპის ნაერთები, რომლებიც რგოლებად ერთდებიან ლითონის კათიონების $Me^{2+}$ საშუალებით, რომლებიც თავის თავზე იღებენ ჟანგბადის გამოუყენებელ ვალენტობას. უსასრულო რგოლები განლაგებულია ერთიმეორის პარალელურად და ერთმანეთს ლითონის კათიონებით უერთდებიან. სილიციუმჟანგბადიან ანიონებს, რომლებიც წარმოადგენენ ორმაგ ან სამმაგ ლენტს, შედგენილს გაორმაგებული ან გასამმაგებული პიროქსენული რგოლებით (შეფარდებით O:Si=2,75), ა მ ფ ი ბ ო ლ ე ბ ი ეწოდება. აღნიშნული რგოლები ერთმანეთთან შეუღლებულნი არიან ჟანგბადის ატომების თავისუფალი ვალენტობებით. კომპლექსური ანიონები, რომლებიც შეიძლება გამოვსახოთ $(Si_4O_{11})_n^{6-}$ ფორმულით, წარმოადგენენ შედარებით უფრო რთულ კომპლექსურ ანიონებს (ნახ. X.5).

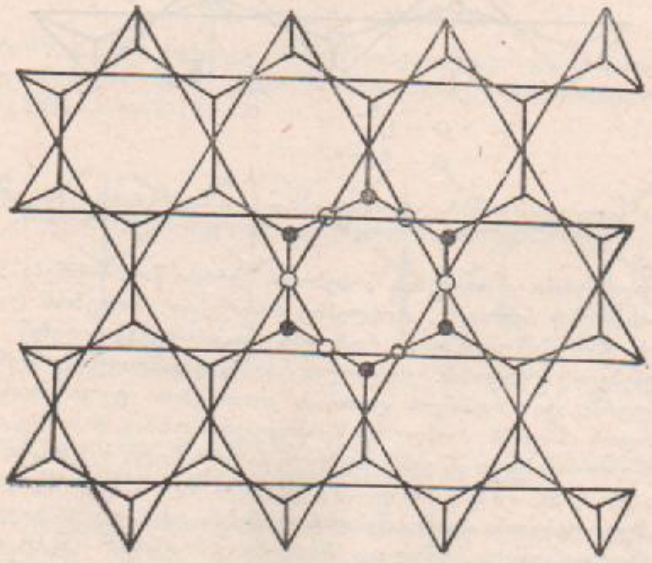
თუ ამგვარად ვამსხვილებთ სილიციუმჟანგბადის კომპლექსებს, შესაძლოა მივიღოთ ქარსისებრი სილიკატები, რომლებიც შედგენილია $(Si_2O_5^{2-})_n$ ანიონებისაგან და ქმნიან ბრტყელ ბადეს (ნახ. X.6) $O:Si=2,5$ შეფარდებით.




ნახ. X.5. $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$ სტრუქტურა.

ამგვარად, $(Si_2O_5^{2-})$ ანიონებში ტეტრაედრები ერთმანეთს უერთდებიან სამი წვეროთი და წარმოქმნიან ბრტყელ ფენას. ქარსისებრ სილიკატებში, რომელთაც შეეფარდება ფორმულა

$$MeO + 2SiO_2 = MeSi_2O_5.$$



ნახ. X.6. სილიციუმჟანგბადის ანიონის შედგენილობა ქარსისმაგვარ სილიკატებში.

ლითონის კათიონები განლაგებულია ფენებს შორის ჟანგბადის თავისუფალ მწვერვალებზე.

სილიციუმჟანგბადიანი ანიონების შემდგომი გამსხვილებით შესაძლოა მივიღოთ შეფარდება O:Si = 2, რომელიც შეესაბამება სილიციუმის ორჟანგის $(SiO_2)_n$ სტრუქტურულ მოდიფიკაციას (კვარცი, ტრიდიმიტი, კრისტობალიტი). ანიონის ეს ფორმა წარმოადგენს უწყვეტ სამგანზომილებიან ბადეს (ჩარჩოს), რომელშიც ჟანგბადის ყოველი იონი მიეკუთვნება ორ ტეტრაედრს. სილიციუმის ერთ ატომზე მოდის ჟანგბადის ორ-ორი ატომი. სილიციუმის ორჟანგის კრისტალები შედგება $(SiO_2)_n$-ის მოლეკულებისაგან.

წიდებში მეორე მნიშვნელოვან კომპონენტს წარმოადგენს ალუმინის ჟანგეული, რომელიც წარმოქმნის ძირითადად $AlO_4^{5-}$ და $AlO_6^{9-}$ ანიონების ჯგუფს. შესაძლოა აგრეთვე $AlO_3^{7-}$-ის ჯგუფის ანიონების წარმოქმნაც. $AlO_4^{5-}$ ანიონის ჯგუფი ანალოგიურია სილიციუმჟანგბადის $SiO_4^{4-}$ ანიონის ჯგუფისა.

ალუმინის ჟანგი ამფოტერული ნივთიერებაა. ამიტომ მჟავე ხასიათის სილიკატებში ალუმინის ატომი შეიძლება არსებობდეს სამვალენტოვანი ანიონის სახით, რომელიც სილიციუმჟანგბადის რადიკალებთან და ზოგიერთ სხვა ანიონებთან ერთად წარმოქმნის ქიმიურ ნაერთს; მაგალითად, $Al_2(SiO_4)O$.

ოთხვალენტიანი სილიციუმის ატომის სამვალენტიანი ალუმინის ატომით ჩანაცვლების შედეგად სილიციუმჟანგბადის ტეტრაედრში თავისუფლდება ერთი დამატებითი უარყოფითი ვალენტობა, რის მეშვეობითაც სილიციუმჟანგბადის ანიონის უარყოფითი მუხტი იზრდება იმდენი ერთეულით, რამდენი სილიციუმის ატომიც ჩანაცვლდება რადიკალში ალუმინის ატომით. $Si_4O_8$ ნეიტრალურ ჯგუფში სილიციუმის ერთი ატომის ჩანაცვლება Al ატომით გვაძლევს ალუმინჟანგბადის ანიონს $(AlSi_3O_8)^-$ ერთი უარყოფითი ვალენტობით. ერთვალენტიანი ნატრიუმის კათიონთან შეერთებისას წარმოიქმნება $Na(AlSi_3O_8)$. $Si_4O_8$-ში სილიციუმის ორი ატომის ალუმინის ორი ატომით შეცვლის საფუძველზე წარმოიქმნება ორვალენტიანი ანიონი $(Al_2Si_4O_8)^{2-}$. ასეთ ანიონებს ორვალენტიან ლითონის კათიონებთან შეუძლიათ მოგვცენ $Me(Al_2Si_4O_8)$-ს ტიპის ნაერთი, ხოლო ერთვალენტიანთან — $Me_2(Al_2Si_4O_8)$-ს ტიპისა. ზოგადად ამ ანიონის ფორმულა გამოისახება შემდეგნაირად $[Al_nSi_nO_{m+n}]^{m-}$. ასეთი სტრუქტურის კარკასში სილიციუმისა და ალუმინის ატომების ფარდობა უნდა იყოს 3:1 ან 1:1, ფარდობა (Al + Si):O ისეთივე უნდა იყოს, როგორიც Si:O = 1:2 ($Si_4O_8$-ს ნეიტრალურ კარკასში).

ბ ი ნ ი ს ე ბ რ ი ჰქვია ისეთ შუალედურ მდგომარეობას, რომელიც მყარდება კრისტალურსა და თხევად მდგომარეობას შორის, როდესაც ნადნობის ტემპერატურის ქვეყარღნის სიჩქარე მეტია კრისტალიზაციის პროცესის სიჩქარეზე.

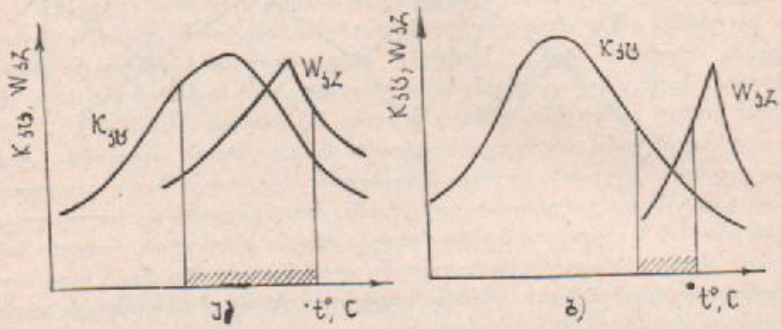
ნადნობის გაცივების დროს მოლეკულების ანიონების მოძრაობის სიჩქარე მცირდება, ხოლო ურთიერთმიზიდულობის ძალები აჭარბებენ თავიანთ ნორმალურ სიღიდეს, რაც განაპირობებს მომავალი კრისტალური გისოსის სტრუქტურასა და სიმტკიცეს. ერთდროულად ჩაისახებიან კრისტალიზაციის ცენტრები, რომელთა ირგვლივაც იწყება კრისტალების ზრდა. ჩანასახები იზიდავენ იონებს, რომლებიც დიფუზირებენ ნადნობის შუაგულიდან ზედაპირისაკენ და თავს იყრიან ჩანასახის ირგვლივ. ამ გზით მიმდინარეობს კრისტალების ზრდა. ამგვარად, კრისტალიზაცია შედგება ორი პროცესისაგან:

1. კრისტალიზაციის ცენტრების წარმოქმნა დროისა და მოცულობის გარკვეულ ერთეულში (*კ. ც*), რაც ახასიათებს ნადნობის კრისტალიზაციის უნარიანობას. 2. კრისტალიზაციის ცენტრების ირგვლივ წარმოქმნილი კრისტალების

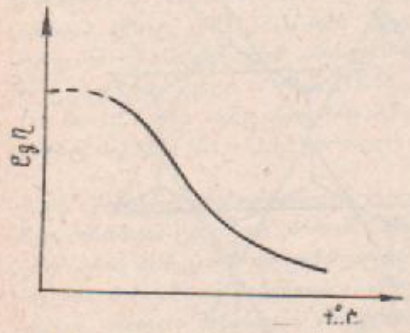
ზრდა. ეს პროცესი იზომება დროის ერთეულში კრისტალების სწორხაზოვანი ზრდით, რასაც კრისტალიზაციის სიჩქარე $W_{კრ.}$ ეწოდება.

X. 7 ნახაზზე ნაჩვენებია კრისტალიზაციის უნარიანობისა და კრისტალიზაციის სიჩქარის ტემპერატურული დამოკიდებულების მრუდები.

$K_{კ.უ.}$ და $W_{კრ.}$ მაჩვენებლების საკმაოდ დიდი მნიშვნელობის დროს, როცა მრუდები განლაგებულნი არიან ისე, როგორც ეს ნაჩვენებია მოცემული სურათის ანაწილში, ნაღნობს აქვს დაკრისტალების უნარი. როცა მრუდების მაქსიმუმები სცილდებიან ერთმანეთს, ნაღნობს ახასიათებს მაღალი სიბლანტე, კრისტალიზაცია გაძნელებულია და გაცივების შემდეგ გადადის მინისებრ მდგომარეობაში. ამგვარად, მინა შესაძლოა განვიხილოთ, როგორც გადამეტცივებული (ნაწრთობი) სითხე. თავისი სტრუქტურით მინა უფრო ახლოს დგას გამდნარ წიდებთან, ვიდრე კრისტალურ მდგომარეობასთან.




ნახ. X.7. კრისტალიზაციის უნარიანობისა და სიჩქარის ტემპერატურული დამოკიდებულების მრუდები.




ნახ. X.8. თხევადი მინის სიბლანტის ცვლილება ტემპერატურის ცვლილების მიხედვით.

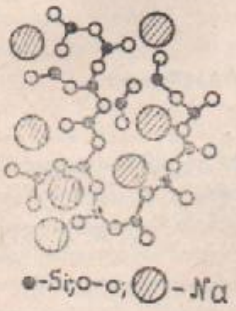
დნობის ტემპერატურის დაბლა მდგრადი მდგომარეობა ხასიათდება კრისტალური აღნაგობითა და მცირე თავისუფალი ენერგიით. მინისებრი მდგომარეობა არ წარმოადგენს მდგრადს (არაწონასწორულს) და გააჩნია თავისუფალი ენერგიის დიდი მარაგი. კრისტალური სხეულებისაგან განსხვავებით, მინები ხასიათდებიან იზოტროპულობით. დნობის ან გამყარების მრუდებზე ტემპერატურის ცვლილების პარალელურად არ შეიმჩნევა შეჩერებები ან ნახტომისებური ცვლილებები.

ტემპერატურის შემცირებასთან ერთად თხევადი მინის სიბლანტე თანდათან იზრდება (ნახ. X.8). სიბლანტის საგრძნობი მატება იწვევს მინის სიმყიფის ზრდას. იმ ფაქტმა, რომ მინისებრი მდგომარეობა წარმოადგენს შუალედურს კრისტალურსა და თხევად მდგომარეობებს შორის, ხელი შეუწყო მინის აღნაგობის შესახებ რამდენიმე თეორიის წარმოქმნას.

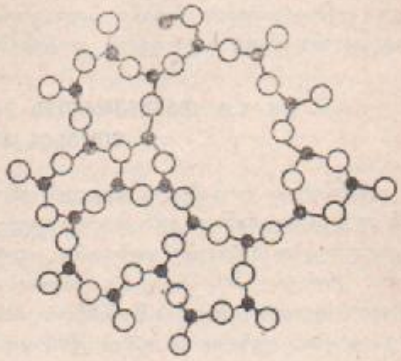
გ. ტამანის თეორიის მიხედვით, მინა გადამეტცივებული ხსნარია, რომლის

სიბლანტე იზრდება მის გაცივებასთან ერთად. ეს თეორია სრულყოფილად ვერ ხსნის იმ სტრუქტურულ გარდაქმნებს, რომლებიც მინაში მიმდინარეობენ.

გ. ზახარიასენისა და ბ. უორენის თეორიების თანახმად, მინებში არსებობენ ისეთივე ზომისა და სტრუქტურული ერთეულები (მაგ., $SiO_2$), როგორიც კრისტალებში. ამ თეორიის ავტორები ემყარებოდნენ შემდეგ აზრს: კრისტალურ გისოსში სტრუქტურული ერთეულების (მაგალითად, $SiO_4$) ერთიმეორის მიმართ ორიენტაცია კანონზომიერი და მუდმივია, მინებში კი ეს ერთეულები განლაგებულნი არიან ნებისმიერად. ამიტომ მინისებრ კავშირს პერიოდული ბადის მაგივრად გააჩნია ტეტრაედრების უწესრიგო განლაგება. მიუხედავად ამისა, ეს თეორიაც არ გვაძლევს სრულყოფილ სურათს მინის აგებულების შესახებ.




ნახ. X.9. კვარცის მინაში სილიციუმჟანგბადის ტეტრაედრების განლაგება: ● —სილიციუმი; O—ჟანგბადი.



ნახ. X.10. ნატრიუმ-სილიკატის მინის აღნაგობა.

ო. ბოტვინკინმა მოგვცა თეორია მინის აგრეგატული აღნაგობის შესახებ. ის იხილავს მინებს, როგორც კოლოიდურ სისტემებს, რომელთა აგრეგატული ნაწილაკების ზომები იზრდება ტემპერატურის ზრდის პარალელურად. ეს თეორია კარგად გადმოგვცემს რთული მინების თვისებებს, აგრეთვე იმ ცვლილებებს, რომლებიც მიმდინარეობენ მინების მაღალი სიბლანტის არეში, კერძოდ, „სიბლანტე-ტემპერატურის" მრუდზე ვაღახრის წერტილის არსებობას და სიმყიფის წარმოქმნას. ეს უკანასკნელი განიხილება როგორც მაღალი სიბლანტის მდგომარეობაში აღმავალი მოძრაობის გადასვლა რხევით მოძრაობაში.

ა. ლებედევმა დაამუშავა კრისტალიტური თეორია, რომელსაც საფუძვლად დაუდო მინების მიკროჰეტეროგენურობა და მოუწესრიგებლობა. ამ თეორიის თანახმად, მინები შედგებიან ძალზე დეფორმირებული მცირე კრისტალებისაგან, ვგრეთ წოდებული კრისტალიტებისაგან (10 ÷ 20Å ზომის). მინებში შეიმჩნევა ნაწილაკების განლაგების სიმჭიდროვე, რაც არ გააჩნია კრისტალურ გისოსს. ამ თეორიის თანახმად, მინაში ატომებს შორის კავშირის ხასიათი მცირედ განსხვავდება ასეთივე კავშირისაგან კრისტალებში. როგორც მივუთითებენ ო. ა. ესინი და ჰ. ვ. გელდი, სილიკატურ მინებში სილიციუმისა და ჟანგბადის ატომებს შორის უნდა არსებობდეს მტკიცე — განსაკუთრებით ჰომეოპოლარული კავშირი (ისეთივე, როგორც ტეტრაედრებშია) და შედარებით მცირე პეტეროპოლარული კავშირი, ლითონის ატომებსა და $Si_xO_y^{z-}$ კომპლექტურ ანიონებს შორის.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით დადგენილია, რომ კვარცულ მინაში ტეტრაედრები განლაგებულია თავისებურად, ხოლო სტრუქტურული ელემენტები $SiO_4^{4-}$-სა — მოუწესრიგებლად (ნახ. X.9 და X.10).

ა. ლებედევის კრისტალიტური თეორია საკმაოდ სრულად შეესაბამება როგორც რენტგენოსტრუქტურული, ასევე ელექტრონოგრაფიული გამოკვლევებით მიღებულ ექსპერიმენტულ შედეგებს. ეს თეორია კარგად ხსნის მინის კრისტალიზაციის პროცესს და ახლოა ბოტვინკინის კოლოიდურ თეორიასთან.

ზემოაღნიშნულიდან შესაძლოა დავასკვნათ, რომ მინისებრი წიდები, კრისტალურების მსგავსად, ძირითადად შედგება შემდეგი იონებისაგან: კათიონებისა ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Na^{+}$, $K^{+}$ და სხვ.) და რთული სილიციუმჟანგბადიანი, ბორჟანგბადიანი ან ალუმინჟანგბადიანი $Me_xO_y^{z-}$ ტიპის ანიონებისაგან. მაგალითად, სილიციუმნატრიუმის მინაში სილიციუმჟანგბადის ტეტრაედრებს შორის განლაგებულნი არიან ნატრიუმის კათიონები.

## § X.8. თანამედროვე შეხედულებანი გამდნარი წიდების ალნაგობაზე

ცნობილია, რომ მყარი სხეულის დნობის შედეგად იზრდება მისი მოცულობა, რის შედეგადაც ნაწილაკებს შორის იცვლება საშუალო მანძილი და წარმოიქმნება მიკროღრუბები (მიკროფოსოები ანუ კავიტაცია). ამით აიხსნება სითხეების დენადობა. კრისტალების მსგავსად, ნადნობებში ელემენტარული ნაწილაკები განიცდიან რხევით მოძრაობას წონასწორობის მდგომარეობის მახლობლად, რომელიც ნივთიერების დენადობის გამო სწრაფად იცვლება.

თხევად მდგომარეობაში გადასვლისას ნივთიერების დნობის სითბო ოდნავ განსხვავდება აორთქლების სითბოსაგან. ეს იმაზე მიგვითითებს, რომ დნობის დროს ნაწილაკებს შორის შეჭიდულობის ძალები და მანძილი მცირედ იცვლება. შესაძლოა დაგუშვათ, რომ მყარ და თხევად ნივთიერებებში თბური მოძრაობის ხასიათი ერთნაირია და მათი თბოტევადობების მნიშვნელობები ძალზე ახლოა ერთმანეთთან.

დნობის დროს ნაწილაკების შორ წყობას ადგილი აქვს მხოლოდ მიკრომოცულობებში, რეალურ კრისტალებში შეიმჩნევა ვაკანსიების წარმოქმნა და კვანძებს შორის ნაწილაკების გადაადგილება. შესაძლოა ნადნობებშიაც იყოს მსგავსი ვაკანსიები, რომლებიც სითხეში თანაბრად არიან განაწილებული.

სიბოტაქსისური თეორიის თანახმად, სითხეებში ნაწილაკების მოწესრიგებული განლაგება ვრცელდება არა მხოლოდ ახლო წყობაზე, არამედ შესაძლოა გავრცელდეს ავრეთვე დიდ მოცულობებზე. სითხეებში არსებობს ნაწილაკების ჯგუფები, სიდიდის მიხედვით განსხვავებულნი ერთმანეთისაგან, რომელთა ზღვრებში შენარჩუნებულია მყარი სხეულებისათვის დამახასიათებელი ახლო წყობა. სიბოტაქსისები განუწყვეტლივ ისახებიან და იშლებიან, რის შედეგადაც წარმოიებს ნაწილაკების განუწყვეტელი განახლება და მათი რიცხვობრივი ცვლილება.

ამგვარად, სტრუქტურული და ენერგეტიკული ნიშნებით გამდნარი წიდები განიხილებიან კრისტალურ სხეულთან ახლოს მდგომ სითხეებად. კრისტალების დნობის შემთხვევაში სტრუქტურული ერთეულების ტიპი, ახლო წყობა და ნაწილაკებს შორის მოქმედი ძალების ხასიათი არ იცვლება. მხოლოდ იონური კრისტალები დნობის დროს გადადიან იონურ ხსნარებში.

თხევად მდგომარეობაში წიდების აღნაგობის შესახებ არსებობს ორი თეორია: მოლეკულური და იონური.

მ ო ლ ე კ უ ლ უ რ ი თეორიის თანახმად, გამდნარ წიდებში ჟანგეულები, მათი ნაერთები და სულფიდები იმყოფებიან თავისუფალი, ქიმიურად შეუკავშირებელი მოლეკულების სახით.

მოლეკულურმა თეორიამ შედარებით ნათელი გამოხატულება ჰპოვა გ. შენკის გამოკვლევებში. ამ თეორიის საფუძველზე შენკმა გაიანგარიშა თხევად მდგომარეობაში ლითონისა და წიდის ურთიერთრეაქციები. იგი უშვებდა, რომ ლითონისა და წიდის ქიმიური ურთიერთქმედების დროს მონაწილეობენ მხოლოდ თავისუფალი ჟანგეულები, ხოლო წონასწორობის მუდმივა გამოისახება თავისუფალი ჟანგეულების წონითი ან მოლური კონცენტრაციებით. შენკი შეეცადა ეპოვა განტოლება თავისუფალი ჟანგეულების კონცენტრაციისა წიდის შედგენილობასთან დამოკიდებულებაში. მან შეარჩია წონასწორობის მუდმივას ისეთი მნიშვნელობანი და ქიმიური ნაერთების ისეთი ტიპები (რომლებიც აკავშირებენ ჟანგეულებს თხევად წიდებში), რომელთა საშუალებითაც შესაძლებელი გახდა ცდის რეზულტატები. მაგალითად, ამგვარ ნაერთებად მან შეარჩია სამი ტიპის სილიკატი: კალციუმის მეტასილიკატი ($CaO \cdot SiO_2$), რკინის ორთოსილიკატი ($2FeO \cdot SiO_2$) და მანგანუმის ორთოსილიკატი ($2MnO \cdot SiO_2$), აგრეთვე ნაერთები $4CaO \cdot P_2O_5$ და $3CaO \cdot Fe_2O_3$. აღმოჩნდა, რომ გამდნარ წიდებში ფუძე ჟანგეულები და $SiO_2$ ისეთივე სახით არსებობენ, როგორც მყარ ნივთიერებებში.

ნ. კურნაკოვის მოძღვრების თანახმად, $CaO—SiO_2$ სისტემის დნობადობის დიაგრამიდან ჩანს, რომ ნაერთები $2CaO—SiO_2$ და $CaO—SiO_2$ დნებიან კონგრუენტულად. $2CaO \cdot SiO_2$ ნაერთს გააჩნია უფრო მახვილი მაქსიმუმი, ვიდრე $CaO \cdot SiO_2$-ს; კალციუმის ორთოსილიკატის სინგულარული წერტილი შედარებით უფრო მაღალ ტემპერატურაზეა (~ 2130 °C), ვიდრე კალციუმის მეტასილიკატისა (~1540 °C). ამგვარად, უფრო მეტი ალბათობაა თხევად წიდებში $2CaO \cdot SiO_2$ ნაერთის არსებობისა, ვიდრე $CaO \cdot SiO_2$-სი.

გ. შენკმა ცალმხრივად დაასაბუთა, თუ რატომ შეარჩია ნაერთები $3CaO \cdot Fe_2O_3$ და $4CaO \cdot P_2O_5$. ასეთი სახით დასახელებულ ნაერთებს არსებობა არ შეუძლიათ. ცალკეული ნაერთების დისოციაციის მუდმივას გასაანგარიშებლად გ. შენკი თვლიდა, რომ მარტენის მჟავე და ფუძე წიდები და ლითონი იმყოფებიან წონასწორობის მდგომარეობაში, სინამდვილეში კი ლითონსა და წიდას შორის სრული წონასწორობა არ მიიღწევა.

ამგვარად, შენკის მოლეკულური თეორია არ იძლევა სრულ წარმოდგენას თხევადი წიდების აღნაგობაზე.

თხევადი წიდების აღნაგობის მოლეკულური თეორია გაიზიარა მ. კარნაუხოვმა, რომელიც მიუთითებდა, რომ თხევად წიდაში არსებობს ჟანგეულებისა და მათი ნაერთების მოლეკულები.

დღეისათვის დაგროვილია ძალზე მდიდარი ექსპერიმენტული მასალა თხევადი წიდების ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე. ამ მონაცემების საფუძველზეც შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ რაოდენობრივი კანონზომიერებანი, რომლებიც აღიარებულია თხევადი წიდების აღნაგობის მოლეკულური თეორიის საფუძველზე, ხშირ შემთხვევაში არ ეთანადება ცდის შედეგებს, ამდენად ამ თეორიას უნდა მივუდგეთ ძალზე დიდი სიფრთხილით.

წიდების ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გამოკვლევების შედეგები ადასტურებენ თხევადი წიდების საგრძნობ ელექტროლიტურ დისოციაციას.

ამ გამოსახულებებში იონების მოლების რიცხვი ჟანგეულის სრული დისოციაციის პირობებში შესაძლოა გამოვითვალოთ შემდეგი განტოლებებით:

$$n_{Fe^{2+}} = n_{FeO};\quad n_{Ca^{2+}} = ;n_{CaO};\quad \sum n_{+} = n_{FeO} + n_{CaO} + \dots \qquad (X.7)$$

$S^{2-}$ და $O^{2-}$ ანიონისათვის, შესაბამისად, იქნება:

$$n_{S^{2-}} = n_S;\quad n_{O^{2-}} = n_{FeO} + n_{CaO}. \qquad (X.8)$$

წიდაში $SiO_2$ და $Al_2O_3$-ის არსებობის შემთხვევაში უკანასკნელი გამოსახულება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$n_{O^{2-}} = n_{FeO} + n_{CaO} - 2n_{SiO_2} - 3n_{Al_2O_3}, \qquad (X.9)$$

რადგანაც $SiO_4^{4-}$ და $AlO_3^{3-}$-ის წარმოქმნისას $SiO_2$-ისა და $Al_2O_3$-ის ყოველ ერთ მოლზე იხარჯება, შესაბამისად, $O^{2-}$-ის 2 და 3 მოლი, შემდეგი სქემებით:

$$SiO_2 + 2O^{2-} = SiO_4^{4-},$$

და

$$Al_2O_3 + 3O^{2-} = 2AlO_3^{3-}.$$

მრავალრიცხოვანმა ექსპერიმენტულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა სილიკატური ნადნობის აღნაგობის საგრძნობი გადახრა სრულყოფილი იონური ხსნარების აღნაგობიდან, როცა ნადნობი სილიციუმის ორჟანგის 10%-ზე მეტს შეიცავს. რამდენადაც მეტია $SiO_2$ შემცველობა ნადნობში, იმდენად მეტად განსხვავდება $SiO_2$-ს აქტივობის გაანგარიშებული სიდიდე მისი მოლური წილისაგან. ეს ნიშნავს, რომ წიდაში სილიციუმის ორჟანგის კონცენტრაციის ზრდით მასში წარმოიქმნება $Si_xO_y^{z-}$ ტიპის იონები. ცხადია, მაღალფუძიან წიდებში ჭარბად იმყოფება თავისუფალი $O^{2-}$ ანიონები, რომლებიც უზრუნველყოფენ $SiO_2$-ის $SiO_4^{4-}$-ად სრულ გარდაქმნას. ამის შედეგად წიდაში $O^{2-}$-ის თავისუფალი იონების კონცენტრაცია მცირდება. ამგვარად, მჟავე წიდებში $O^{2-}$ ანიონების საგრძნობი რაოდენობა შეკავშირებულია $SiO_2$-თან, ე. ი. იონური წილი $N_{O^{2-}}$ მცირეა. თუ წიდა არ შეიცავს FeO-ს, მაშინ მისი აქტივობა დიდად არის დამოკიდებული $O^{2-}$-ის იონების არსებობაზე. რადგანაც მჟავე წიდებში $N_{O^{2-}}$ მცირეა, ამიტომ FeO-ს აქტივობა იქნება

$$a_{FeO} = N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}, \qquad (X.10)$$

რომელსაც აქვს აგრეთვე დაბალი მნიშვნელობა.

ამგვარად, თხევადი წიდების თვისებები გადაიხრებიან სრულყოფილი იონური ხსნარების თვისებებიდან, რაც, უპირველეს ყოვლისა, აიხსნება სხვადასხვა ელემენტის იონების არატოლფასოვნებით, რომლებიც სინამდვილეში ენერგიითა და კავშირის ტიპით განსხვავდებიან საწინააღმდეგო ნიშნის იონებისაგან.

ფიზიკურ-ქიმიური და ელექტროქიმიური გამოკვლევები ამტკიცებენ იმ ფაქტს, რომ კრისტალური და მინისებრი სხეულების მსგავსად, თხევადი წიდები შედგებიან დისოცირებული მოლეკულებისაგან. მაგრამ ლითონის არა ყველა ატომი არსებობს კათიონების სახით: ისინი შესაძლოა კომპლექსური ანიონების სახითაც არსებობდნენ.

ცნობილია, რომ კრისტალებში ნაწილაკები მოწესრიგებულად არიან განლაგებულნი, რასაც შ ო რ ი წ ყ ო ბ ა ეწოდება. ნივთიერებათა დნობის შედეგად ნაწილაკებს შორის მანძილი იმდენად იზრდება, რომ მათი სწორი განლაგება, ე. ი. შორი წყობა ირღვევა, თუმცა თხევადი წიდების მიკროშოცულობებში ნაწი-

ლაკები ინარჩუნებენ ჯგუფურ განლაგებას, ესე იგი ადგილი აქვს ეგრეთ წოდებულ ა ხ ლ ო წ ყ ო ბ ა ს.

გამდნარ წიდებში მოლეკულებს შორის იონური (ჰეტეროპოლარული) კავშირის გარდა ყოველთვის ამა თუ იმ რაოდენობით ადგილი აქვს კოვალენტურ კავშირსაც. კოვალენტური კავშირის წილი იზრდება იმდენად, რამდენადაც ურთიერთზე მოქმედი ელემენტები ელექტროუარყოფითობის ნიშანს უახლოვდებიან, ე. ი. სავალენტო ელექტრონები ლითონიდან ჟანგბადს გადაეცემა არა მთლიანად, არამედ წარმოქმნიან ელექტრონულ წყვილებს, რომლებიც მიეკუთვნებიან ორივე კომპონენტის ყოველ ცალკეულ სტრუქტურულ კომპლექსს.

## § X.4. წიდების ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

შედუღების წიდები მიიღება ფლუსების ან ელექტროდის დაფარვების დნობის შედეგად, აგრეთვე შედუღებისას მიმდინარე (მაგალითად, ნახშიროორჟანგის აირში) ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების საფუძველზე.

წიდების ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები დიდ გავლენას ახდენს შედუღების პროცესსა და ნაკერის ფორმირებაზე. მათზე დიდად არის დამოკიდებული შედუღების დროს მიმდინარე მეტალურგიული პროცესების სიჩქარე და მიმართულება თხევადი ლითონის აბაზანაში არალითონური ჩანართების ჩასახვის, გამსხვილების და ამოტივტივების სიჩქარე, ნაკერის ლითონის ფორმირება, ლითონის განგოგირდება და დეფოსფორაცია, ფორებისა და ბზარების თავიდან აცილება, ნაკერის ლითონის ლეგირება და სხვ.

ზედაპირული და ფაზათშორისი დაჭიმულობის სიდიდეზე ბევრად არის დამოკიდებული ელექტროდის ბოლოდან თხევადი წვეთის გადატანისა და ნაკერის ზედაპირიდან წიდის ქერქის მოცილების ხასიათი, ნაკერის ლითონის მოდიფიცირება და სხვ.

შედუღების პროცესში ლითონისა და წიდის არევის ინტენსიურობის ზრდის შედეგად შესაძლებელი ხდება თხევადი ლითონიდან მავნე ნაერთების ეფექტური მოცილება და ადვილდება მარეაგირებელი ნივთიერებების გადატანა რეაქციის მიმდინარეობის ზონაში. მეტალურგიული პროცესების ინტენსივობა მჭიდროდ არის დაკავშირებული ნადნობის კომპონენტების აქტივობასთან, სტრუქტურასთან, აღნაგობასა და ზედაპირული ფენების თვისებებთან.

შედუღების ან მეტალურგიულ პროცესთან დიდი ნაწილის მიმდინარეობაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ელექტროკაპილარული მოვლენები, რომლებიც წარმოიქმნებიან ლითონისა და წიდის გამყოფ ზედაპირზე ელექტრული დენის გავლის დროს. ამასთან, ლითონ-წიდის საზღვარზე ფაზათშორისი დაჭიმულობა იცვლება — იზრდება ან მცირდება მასზე მოდებული პოტენციალის მეშვეობით, რის შედეგადაც ჩვენ შეგვიძლია სასურველი მიმართულებით ვარეგულიროთ პროცესი. მაგალითად, ცნობილია, რომ ლითონისა და წიდის საზღვარზე ფაზათშორისი დაჭიმულობის ზრდის შედეგად წიდაში ლითონის ხსნადობა, მათ შორის მასის გადაცემა და წიდით ლითონის დასველება მცირდება.

შედუღების ძირითადი ამოცანაა მკვრივი, ერთგვაროვანი, უდეფექტო ნაკერის მიღება, რომელშიც მავნე მინარევების ოდენობა მინიმუმამდე იქნება დაყვანილი.

ფლუსის ქვეშ შედუღებისა და დადუღებისას, აგრეთვე ელექტროწიდური გადადნობის დროს ადგილი აქვს ზემოთ აღწერილ ელექტროკაპილარულ მოვლენებს, რაზედაც დიდად არის დამოკიდებული ელექტროდის ლითონის წვეთური

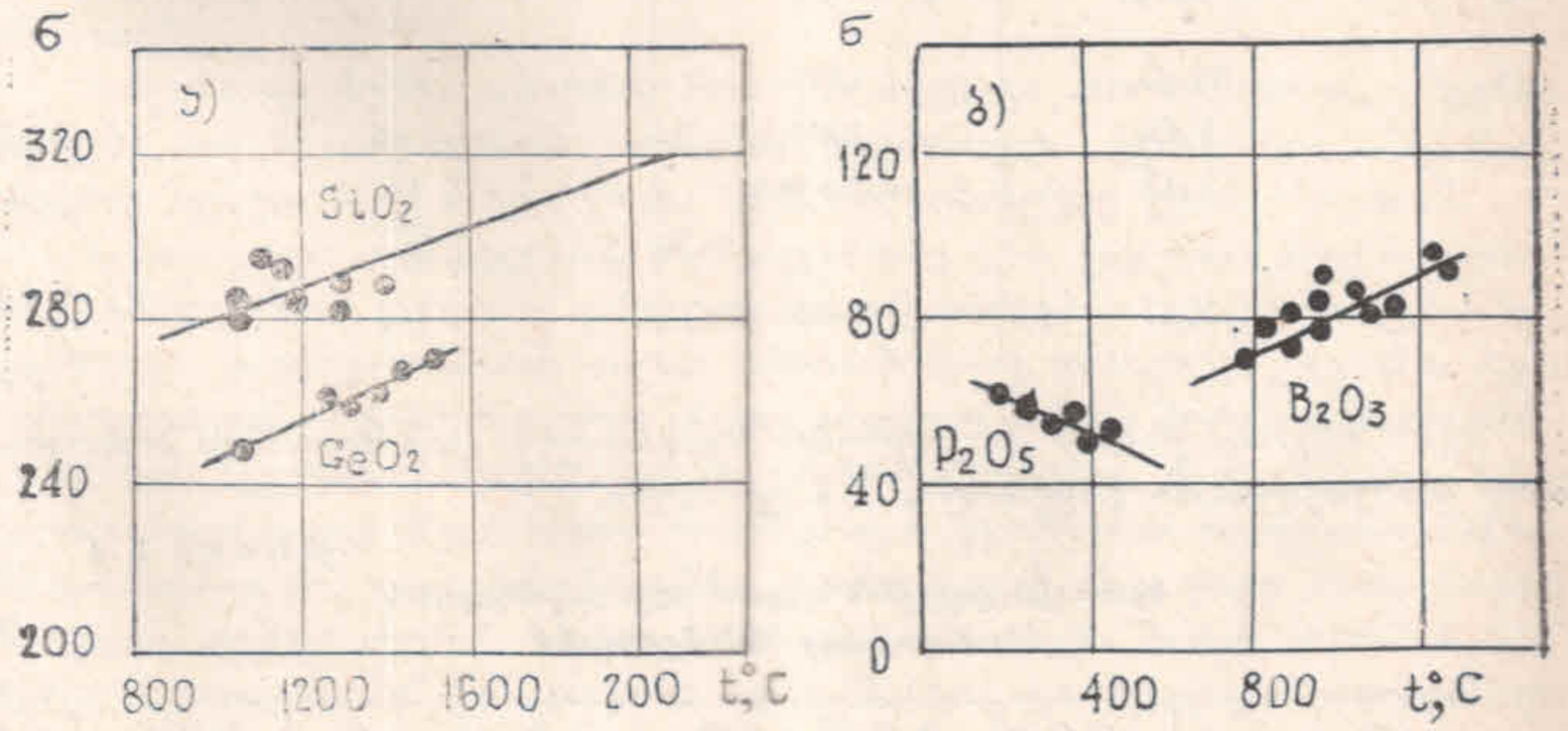
გადატანისა და ლითონის წიდით დასველების ხასიათი, აგრეთვე შედუღების დროს მეტალურგიული პროცესების მიმდინარეობის სიჩქარე. მაღალი ტემპერატურის პირობებში თხევადი ან მყარი ლითონის ზედაპირზე მიმდინარე აირების ადსორბციის სიდიდეზე მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ლითონის აირებით გაჯერება.

ამგვარად, ნაკერის ლითონის გასუფთავება არალითონური ჩანართებისაგან, ლითონების დისპერსირება და ხსნადობა თხევად წიდებსა და გამდნარ მარილებში, თხევად ლითონში აირების ხსნადობა და მათი მოცილება, მეტალურგიული პ როცესების მიმდინარეობის სიჩქარე, არალითონური ჩანართებისა და აირის ბუშტულების ჩასახვა, გამსხვილება და გამოყოფა, წიდის ქერქის იოლი მოცილება ნაკერის ზედაპირიდან, ელექტროდის ლითონას წვეთური გადატანის ხასიათი, დადუღებული ლილვაკის ან შენადუღი ნაკერის ფორმირება და სხვა, მჭიდროდ ეჭვემდებარება იმ მოვლენებს, რომლებიც მიმდინარეობენ ლითონ-წიდის, ლითონ-აირის და წიდა-აირის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე.

ზ ე დ ა პ ი რ უ ლ ი  დ ა ჭ ი მ უ ლ ო ბ ა. როგორც ცნობილია, ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდე იმდენად მეტია, რამდენადაც ძლიერია ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედება. როგორც წინა თავებში იყო აღნიშნული, ზედაპირული დაჭიმულობის დაბალი მნიშვნელობით ხასიათდებიან ის ნივთიერებები, რომელთა ნაწილაკები ერთიმეორეზე მოქმედებენ ვან-დერ-ვაალსის სუსტი ძალებით, განსაკუთრებით ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე.

ზოგიერთი მარილი და ჟანგეულების უმეტესი ნაწილი, რომლებიც მყარ მდგომარეობაში იონური კრისტალური გისოსით ხასიათდებიან, თხევად მდგომარეობაში ფლობენ ზედაპირული დაჭიმულობის დიდ ძალას აირის ფაზის საზღვარზე. ის ნივთიერებები, რომლებიც მყარ მდგომარეობაში ხასიათდებიან მოლეკულური კრისტალური გისოსით ($SiCl_4$, BiCl, $AsCl_3$ და ა. შ.), თხევად მდგომარეობაში ხასიათდებიან საგრძნობლად სუსტი ვან-დერ-ვაალსის ძალებით და შესაბამისად დაბალი ზედაპირული დაჭიმულობით.

ცალკეული ჟანგეულების, ფტორიდების, ქლორიდებისა და მათი ნაერთების ზედაპირული დაჭიმულობა ინერტული აირის საზღვარზე განისაზღვრება შემდეგი ფაქტორებით: 1. ნადნობის შიგნით ნაწილაკების ურთიერთქმედებით; 2. კრისტალური აღნაგობით; 3. კრისტალური გისოსის ენერგიით; 4. კათიონის რადიუსის სიდიდით მუდმივი ანიონის დროს.




ნახ. X.11. ზედაპირული დაჭიმულობისა და მასი ტემპერატურული კოეციფიციენტის მრუდები კინჯერის მიხედვით: ა) — $GeO_2$-ისა და $SiO_2$-თვის; ბ) — $P_2O_5$ -ისა და $B_2O_3$-თვის.

3. კინჯერიმ ჰელიუმის არეში გაზომა სუფთა $Al_2O_3$, $B_2O_3$, $SiO_2$, $P_2O_5$ და GeO-ის ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდეები. ცდების მონაცემები ზემოჩამოთვლილი ჟანგეულების ზედაპირული დაჭიმულობისა (σ) ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით (ზედაპირული დაჭიმულობის ტემპერატურული კოეფიციენტი $d\sigma/dT$) მოყვანილია X.2 ცხრილში.

3. კინჯერის იგივე მონაცემები ნაჩვენებია *X.11* ნახაზზე.

ჟანგეულების ზედაპირული დაჭიმულობა

ცხრილი X.2

| ჟანგეულები | T, °C | σ, მოლიჯოული/მ² | $d\sigma/dT$, მილიჯოული/მ² გრად. |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 2050±15 | 690 | არ განსაზღვრულა |
| $P_2O_5$ | 100 | 60 | —0,921 |
| $B_2O_3$ | 1000 | 83 | +0,055 |
| GeO | 1150 | 250 | +0,056 |
| $SiO_2$ | 1800±50 | 307 | +0,031 |

$SiO_2$, $B_2O_3$ და GeO-ის ზედაპირული დაჭიმულობის ანომალიური დადებითი ტემპერატურული კოეფიციენტი, ალბათ, დაკავშირებულია გამდნარი ჟანგეულების ალნაგობის ცვლილებასთან (დისოციაციასთან) ტემპერატურის ზრდის საფუძველზე, რადგანაც ზედაპირული ფენის ორიენტაციის ცვლილებას არ შეუძლია მოგვცეს ასეთი ეფექტი.

ზოგიერთი ჟანგეულის ზედაპირული დაჭიმულობის მნიშვნელობათა შესახებ სხვადასხვა მკვლევარების მონაცემები მოყვანილია X.3 ცხრილში.

ჟანგეულების ზედაპირული დაჭიმულობის მნიშვნელობანი

ცხრილი X.3

| ჟანგეული | T, °C | σ, მოლიჯოული/მ² |
|---|---|---|
| CoO | $T_{ლნ}$ | 550 |
| $SiO_2$ | 1750 | 400 |
| | | 340 |
| $Nb_2O_5$ | 1500 | 220 |
| $V_2O_5$ | 1000 | 86 |
| FeO | 1400÷1450 | 580 |
| | | 590 |
| $K_2O$ | 1400 | 580÷670 |
| | | 156 |

მყარ მდგომარეობაში ჟანგეულების ზედაპირული დაჭიმულობის მიახლოებითი მნიშვნელობანი მოყვანილია X.4 ცხრილში.

მყარი ჟანგეულების ზედაპირული დაჭიმულობის მიახლოებითი მნიშვნელობანი

ცხრილი X.4

| ჟანგეულები | FeO | CuO | CdO | BaO | $Sb_2O_3$ | MnO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| σ, მილიჯოული/მ² | 350 | 760 | 500 | 641 | 140 | 1247 |

ტიტანისა და ალუმინის შედუღებისათვის გამოიყენება უჟანგბადო ფლუსები ფტორიდების ან ქლორიდების ნაერთების ფუძეზე. ამიტომ X.5 ცხრილში ცალკე გამოყვანილია ზოგიერთი ფტორიდისა და ქლორიდის ზედაპირული დაჭიმულობის მნიშვნელობანი.

ცხრილი X.5

**ზოგიერთი ლითონის ფტორიდებისა და ქლორიდების ზედაპირული დაჭიმულობა**

| ნაერთი | T, °C | σ, მ·ჯოული/მ² |
|---|---|---|
| KCl | 960 | 135,7 |
| | 913 | 138,4 |
| NaF | 1010 | 199,5 |
| LiF | 868,5 | 249,5 |
| $CaF_2$ | 1480÷1500 | 270÷280 |
| | 1360 | 400 |
| | 1420 | 302 |
| CsF | 692 | 107 |
| $ZnCl_4$ | 275 | 100 |
| LiCl | 614 | 137,8 |
| | 803 | 113,8 |
| KCl | 770 | 973,4 |
| | 990 | 88,0 |

როგორც ამ ცხრილიდან ჩანს, ქლორიდების ზედაპირული დაჭიმულობის მნიშვნელობანი გაცილებით დაბალია, ვიდრე ჟანგეულებისა და ფტორიდებისა, რაც ზუსტად შეესაბამება ანიონსა და კათიონს შორის ბმის ენერგიის მნიშვნელობებს (Me—O, Me—F და Me—Cl).

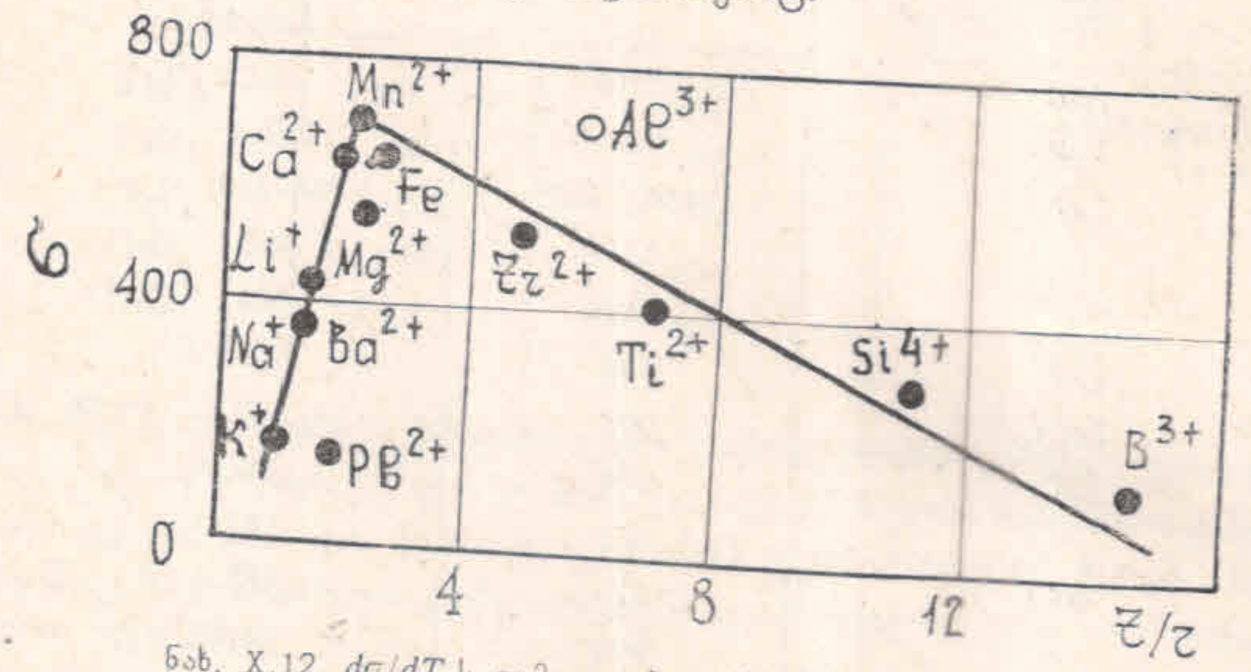
პერიოდული სისტემის I ჯგუფის გამდნარი ლითონის ჟანგეულები და ჰალოიდური მარილები განსხვავდებიან ამავე სისტემის II ჯგუფის ლითონის ჟანგეულებისა და ჰალოიდური მარილებისაგან შედარებით დაბალი ზედაპირული დაჭიმულობით, რაც დაკავშირებულია სუსტი ქმედების არის მქონე ერთვალენტიანი ლითონების კათიონების არსებობასთან, ვიდრე ეს ორვალენტიან ლითონებს ახასიათებს.

რამდენადაც მეტია კათიონის რადიუსი მუდმივი ანიონის დროს, იმდენად ნაკლები იონები იმყოფებიან ნადნობის ზედაპირულ ფენაში და, ამგვარად, იმდენად სუსტია მათი მიზიდულობა (კავშირი) მოსაზღვრე ფენის იონებთან.

ზედაპირული დაჭიმულობის მნიშვნელობაზე დიდ გავლენას ახდენს ნადნობის ტემპერატურა. გამდნარი ჟანგეულების, ფტორიდებისა და ქლორიდების ზედაპირული დაჭიმულობა ძირითადად სწორხაზობრივ დამოკიდებულებაშია ტემპერატურასთან — ტემპერატურის აწევით ერთეულ იონებს შორის მანძილი იზრდება, რის შედეგადაც სუსტდება მათი ურთიერთქმედების ძალები. ეს უკანასკნელი კი თავისთავად იწვევს ნადნობის სიმკვრივის ცვლილებას. მაგალითად, FeO—$SiO_2$—CaO—$CaF_2$ სისტემის წიდებში, რომლებიც FeO-ს დიდი რაოდენობით შეიცავენ, ტემპერატურის ზრდით $Fe^{2+}$ და $O^{2-}$ იონებს შორის კავშირის სიმტკიცე მცირდება. $Fe^{2+}$-ის კათიონი შლის $Si_xO_y^{z-}$ კომპლექსურ ანიონებს და წარმოიქმნება უფრო რთული კომპლექსები. ამის შედეგად მათი კაპილარული

აქტივობა ეცემა, რაც იწვევს ზედაპირული დაჭიმულობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ($d\sigma/dT$) ზრდას.

წიდაში FeO-ს ხარჯზე CaO-ს შემცველობის გაზრდა გვაძლევს $d\sigma/dT$-ის უარყოფით მნიშვნელობას, რაც დაკავშირებულია იმასთან, რომ $Ca^{2+}$ იონი თავისი ელექტროსტატიკური ბუნებით წარმოადგენს უფრო სუსტ კათიონს, ვიდრე $Fe^{2+}$ იონი, ამიტომ იგი შედარებით უფრო ნაკლები ხარისხით ახდენს თავის ირგვლივ შემოკრებილი სილიკატის ანიონების დეფორმაციას, ვიდრე ის, რომლის ირგვლივაც ეს ანიონები უფრო მდგრადნი და სტრუქტურულად მარტივნი არიან. ამასთან $Fe^{2+}$-ს შეცვლა $Ca^{2+}$-ით იწვევს კომპლექსური ანიონების ნაკლებად გამსხვილებას და დაბლა სწევს მათ კაპილარულ აქტივობას. ანალოგიურად მოქმედებენ $K^+$, $Na^+$, $Li^+$, $Mn^{2+}$ და Mg იონებიც.




ნახ. X.12. $d\sigma/dT$-ს დამოკიდებულება $Z/r$ შეფარდებასთან.

დადგენილია, რომ კომპლექსური ანიონების გამსხვილება და ზედაპირული ფენისა და ნადნობის ძირითადი მასის ჰომოგენიზაცია იზრდება კათიონების ელექტროსტატიკური ველის ზრდასთან ერთად. როგორც X.12 ნახაზიდან ჩანს, ლითონის კათიონები ქმნიან ზედაპირული დაჭიმულობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ზრდის შემდეგ რიგს

$$K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+ \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}.$$

ნახაზზე მოცემულია ზოგიერთი ნაერთის $d\sigma/dT$ დამოკიდებულება $Z/r$ ფარდობასთან ($Z$ — კათიონის ვალენტობაა, $r$ — კათიონის რადიუსი).

ზედაპირული დაჭიმულობის ტემპერატურისაგან ცვლილება გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$\sigma_1 = \sigma - \frac{d\sigma}{dT}(t_1 - t_2), \qquad (X.11)$$

სადაც $\sigma$ წიდის ზედაპირული დაჭიმულობაა $t_1$ ტემპერატურაზე;

$t_2$ — ტემპერატურა, რომელზედაც განისაზღვრება $\sigma_1$.

დაფარული ელექტროდებით ან ფლუსის ქვეშ ავტომატური შედუღების, დადუღების, ელექტროწიდური გადადნობის, აირ-ალოვანი დადუღებისა და რჩილვისათვის და ა. შ. გამოიყენება მრავალი მარკის ფლუსები, რომლებიც განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან როგორც შედგენილობით, ასევე ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით.

X.6 ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ფლუსის ქიმიური შედგენილობა და მათი ზედაპირული დაჭიმულობის მნიშვნელობანი.

ცხრილი X.6

**შედუღების ფლუსების ქიმიური შედგენილობა და ზედაპირული დაჭიმულობა**

| ფლუსის მარკა | ქიმიური შედგენილობა წონითი %-ით | | | | | | | | | | T, °C | σ, მილიჯოული/მ² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $CaF_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | MnO | FeO | $K_2O + Na_2O$ | S არა უმეტეს | P არა უმეტეს | | |
| 48-ОФ-06 | 2,0 | 52,2 | 23,0 | 19,6 | 3,0 | — | — | — | 0,016 | 0,018 | 1380 | 380 |
| АН-30 | 3,3 | 21,2 | 40,8 | 17,8 | 16,3 | — | — | — | 0,028 | 0,042 | 1320 | 440 |
| АН-20 | 20,0 | 28,8 | 29,0 | 6,0 | 10,2 | — | — | — | 0,040 | 0,030 | 1300 | 375 |
| АН-28 | 8,0 | 14,1 | 39,0 | 36,8 | 0,4 | — | — | — | 0,031 | 0,038 | 1360 | 360 |
| АН-348А | 41,2 | 4,4 | 2,6 | 4,7 | 7,7 | 38,0 | 2,0 | — | 0,037 | 0,076 | 1200 | 350 |
| ОСЦ-45 | 43,8 | 6,8 | 1,93 | 4,3 | — | 41,4 | — | — | 0,036 | 0,074 | 1480 | 315 |
| АН-291 | — | 17,60 | 40,40 | 26,30 | 15,17 | — | — | — | 0,027 | 0,041 | 1460 | 430 |
| АН-292 | — | — | 57,40 | 36,20 | 6,40 | — | — | — | 0,033 | 0,036 | 1510 | 610 |
| АН-60 | 44,2 | 7,0 | 3,7 | 5,0 | 1,6 | 38,1 | — | — | 0,060 | 0,073 | 1230 | 330 |
| АН-70 | 3 | 21,3 | 36,6 | 33,7 | — | — | — | — | 0,031 | 0,033 | 1430 | 420 |

ზედაპირული დაჭიმულობის მაღალი მნიშვნელობებით ხასიათდებიან ფლუსები: შემდეგი სისტემის ფუძეებზე $CaO—Al_2O_3$ 20% $CaF_2$ შემცველობით (ფლუსი *АН—70*), $CaO—MgO—Al_2O_3$ (АН—291 და АН—292), $CaO—Al_2O_3—MgO—$ —20% $CaF_2$-ით (АН—30). ამ ფლუსების ზედაპირული დაჭიმულობა აღემატება 400 მილიჯოულ /მ²-ს. უნდა ვიგულისხმოთ, რომ წიდებში MgO-ს მაღალი რაოდენობის დროს (CaO-ს მცირე შემცველობით) არსებობს Me—O ურთიერთქმედების მაღალი ენერგიის მქონე $Mg^{2+}$-ის იონების დიდი კონცენტრაცია. ამასათან, ნადნობში გვაქვს $O^{2-}$ იონების მაღალი კონცენტრაცია. $Mg^{2+}$ იონების $Ca^{2+}$-ის იონებთან შედარებით მაღალი განზოგადებული მომენტი საშუალებას გვაძლევს ვიმსჯელოთ, რომ $Mg^{2+}$-ის იონები იზიდავენ $O^{2-}$-ის იონებს, რომლებიც კონცენტრირდებიან მის ირგვლივ, ხოლო დიდი ზომის კომპლექსური ანიონები $Si_xO_y^{z-}$ გამოიდევნებიან ნადნობის ზედაპირულ ფენაში, რაც იწვევს ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდის შემცირებას.

АН-42, ОСЦ-45, АН-348А, АН-20 და АН-60 ფლუსებში $Si_xO_y^{z-}$ ტიპის ანიონების დიდი რაოდენობით არსებობა იწვევს ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებას, რაც გამოწვეულია ნადნობის ძირითად მასასთან ზედაპირული იონების კავშირის შესუსტებით: ზედაპირულ ფენაში ადსორბირებული $Si_xO_y^{z-}$ იონების კავშირის ენერგია $Ca^{2+}$, $Al^{3}$ და $Mg^{2+}$-ის იონებთან უფრო სუსტია, ვიდრე ჟანგბადის იონებთან.

ფლუსები, რომლებიც შეიცავენ $CaF_2$-ის მაღალ ოდენობას, ხასიათდებიან ზედაპირული დაჭიმულობის დაბალი მნიშვნელობით.

*სიმკვრივე*. თუ ვიცით წიდების სიმკვრივის ცვლილება ტემპერატურისაგან, შეგვიძლია ვიმსჯელოთ ნივთიერებათა აღნაგობაზე თხევად მდგომარეობაში და თხევადი ნივთიერების მყართან კავშირზე. სიმკვრივეზე დიდად არის დამოკიდებული შედუღების თხევადი ლითონის აბაზანიდან არალითონური ჩანართების მოცილება.

ხსნარების სიმკვრივე დამოკიდებულია ტემპერატურასა და წნევაზე. ტემპერატურის ზრდით იგი ეცემა, ხოლო წნევის ზრდით იზრდება.

ცდებმა დაგვანახეს, რომ კომპონენტების CaO, MgO, $Al_2O_3$, $ZrO_2$ ან $TiO_2$-ის დამატება სუფთა $CaF_2$-ზე იწვევს ბინარული სისტემის ნადნობის სიმკვრივის ზრდას. CaO-ს შემცველობის ზრდის შედეგად ნადნობი მდიდრდება $O^{2-}$ იონებით $F^-$ იონების შემცველობის ხარჯზე. თითქმის ერთი და იმავე იონური რადიუსების დროს ($r_{O^{2-}} = 1{,}32$ Å, $r_{F^-} = 1{,}36$ Å) $O^{2-}$ ანიონს გააჩნია ორჯერ მეტი მუხტი, ამიტომ ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალა $O^{2-}$ ანიონს მეტი აქვს, ვიდრე $F^-$-ს. ამის შედეგად ჟანგბადის ანიონები უფრო მკვიდრად კავდებიან კალციუმის კათიონებთან და ენერგია Ca—O>Ca—F. ეს უზრუნველყოფს ნადნობში ნაწილაკების შედარებით მკვრივ შეკავშირებას, იწვევს თავისუფალი მოცულობის შემცირებასა და სიმკვრივის ზრდას. ანალოგიურად მოქმედებს $Al_2O_3$-ც.

X.7 ცხრილში მოყვანილია ზოგიერთი მარკის ფლუსების სიმკვრივის მნიშვნელობანი მაღალ ტემპერატურებზე.

ცხრილი X.7

**შედუღების ფლუსების სიმკვრივე**

| მაჩვენებლები | ფლუსის მარკა | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | АНФ-6 | 48-ОФ-6 | АН-30 | АН-20 | АН-28 | АН-17 | АН-348А | АН-42 | ЛПИ-2 | ОСЦ-45 | ИН-291 | АН-292 | АНФ-7 | АНФ-5 |
| $t$, °C | 1480 | 1420 | 1420 | 1400 | 1450 | 1360 | 1360 | 1420 | 1480 | 1480 | 1450 | 1510 | 1500 | 1370 |
| $\rho$, კგ/მ³ | 2,00 | 2,36 | 2,73 | 2,40 | 0,54 | 2,70 | 2,90 | 3,1 | 2,9 | 2,7 | 3,05 | 2,28 | 2,75 | 2,40 |

როგორც ცხრილიდან ჩანს, მაღალი სიმკვრივის მნიშვნელობებით გამოირჩევიან ფლუსები, რომლებიც შეიცავენ მანგანუმისა და ალუმინის ჟანგეულების დიდ რაოდენობას; სიმკვრივის შედარებით დაბალი მნიშვნელობებით კი — ფლუსები, რომლებიც შეიცავენ სილიციუმის ორჟანგის საშუალო ოდენობას და გააჩნიათ $CaF_2$—NaF სისტემა (АН—20 და АНФ—5). გარდა ამისა, როგორც აღნიშნული იყო, წიდაში $SiO_2$-ის დიდი შემცველობა იწვევს მსხვილი კომპლექსური, $Si_xO_y^{z-}$ ტიპის ანიონების წარმოქმნას, რომლებიც სუსტად არიან დაკავშირებული ლითონის კათიონებთან და ზრდიან ნადნობის თავისუფალ მოცულობას.

АНФ—5 ფლუსის ნადნობში იმყოფება $Ca^{2+}$, $Na^+$ და $F^-$ იონები. Ca—F კავშირი უფრო ძლიერია, ვიდრე Na—F. ამიტომ NaF-ის დამატება $CaF_2$-ზე იწვევს ნადნობის სიმკვრივის შემცირებას.

ელექტროგამტარობა. გამდნარ სილიკატებს ახასიათებს შედარებით კარგი ელექტროგამტარობა. ექსპერიმენტული გამოკვლევები ნათელყოფენ, რომ გამდნარი წიდები საგრძნობლად დისოცირდებიან იონებად, რომელთა ელექტროგამტარობას ($\lambda$) წიდების მაღალი სიბლანტე დაბლა სცემს, ტემპერატურის აწევა კი, პირიქით, — ზრდის. გამყარებისას უმეტეს შემთხვევაში წიდის ელექტროგამტარობა მკვეთრად ეცემა (~100-ჯერ), რაც აგრეთვე ამტკიცებს თხევადი წიდების იონურ ბუნებას.

ელექტროგამტარობის რაოდენობრივ გამოსახულებას წარმოადგენს ხვედრითი, მოლური ან ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა.

ხვედრით ელექტროგამტარობაში იგულისხმება ნივთიერების ელექტროწინაღობის შებრუნებული სიდიდე 1 სმ² ფართობისა და 1 სმ სიმაღლის მქონე კუბის მოცულობაში. ხვედრითი ელექტროგამტარობა აღინიშნება $\varkappa$ ასოთი და აქვს განზომილება ომი$^{-1}$. სმ$^{-1}$; ხვედრითი ელექტროწინაღობა $\rho$ — ომი.სმ; მოლური ელექტროგამტარობა აღინიშნება $\mu$ ასოთი; მისი განზომილების აღმნიშვნელია ომი$^{-1}$.სმ².

მოლური და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია ხვედრით ელექტროგამტარობაზე შემდეგი ფარდობებით:

$$\mu = \varkappa \frac{M}{d} = \varkappa V \qquad (X.12)$$

და

$$\lambda = \frac{M}{n} = \lambda \frac{V}{n} , \qquad (X.13)$$

სადაც $\varkappa$ არის ხვედრითი ელექტროგამტარობა;

$M$ — ნადნობის მოლეკულური წონა;

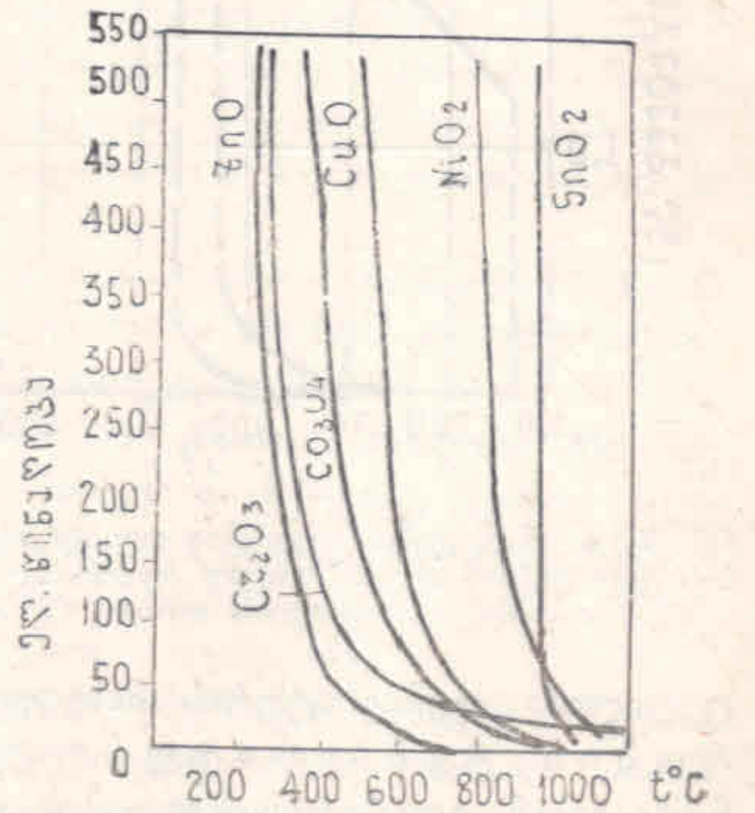
$V$ — ნადნობის მოლური მოცულობა;

$d$ — ნადნობის სიმკვრივე;

$n$ — ვალენტობა.

იონური კრისტალები კარგად ატარებენ ელექტრულ დენს. ეს უკანასკნელი გამოწვეულია რეალურ კრისტალებში მოძრავი მოუწესრიგებელი კრისტალებისა და კრისტალური გისოსის კვანძებში ხვრელების არსებობით.

ელექტრული ველის გარეშე მოუწესრიგებელი იონები დიფუზიურად მოძრაობენ და ერთნაირი ნიშნის მეზობელი იონები ადგილს ინაცვლებენ. ველის არსებობის შემთხვევაში კი იონების დიფუზიური მოძრაობა იღებს მოწესრიგებულ მიმართულებას ველის დაძაბულობის ზრდის შესაბამისად. ეს მიმართულება იძლევა ელექტრულ დენს. ტემპერატურის ზრდის პარალელურად მოუწესრიგებელი იონებისა და ელექტრონების რაოდენობა იზრდება, რის შედეგადაც, როგორც წესი, იზრდება მარილებისა და ქანგეულების ელექტროგამტარობაც. X.13 ნახაზზე ნაჩვენებია ქანგეულების ელექტროწინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. აბსოლუტურ ნულზე იონური კრისტალების გამტარობა ნულის ტოლი ხდება, რადგანაც კრისტალში იონების მოძრაობისათვის საჭიროა ენერგიის გარკვეული მარაგი, რომელიც ჯამდება დისოციაციის ენერგიისა (ხვრელის წარმოქმნა) $E$ და აქტივაციის ენერგიისაგან $\Delta E$, რომელიც საჭიროა ადგილიდან ადგილზე „ხვრელების" გადასაადგილებლად. ამიტომ ასეთი კრისტალები საგრძნობ ელექტროგამტარობას იძენენ მხოლოდ მაღალი ტემპერატურის პირობებში. დნობის ტემპერატურის მახლობლად $E$ ენერგია ძალზე მცირდება, მაგრამ მაინც განსხვავდება ნულისაგან.



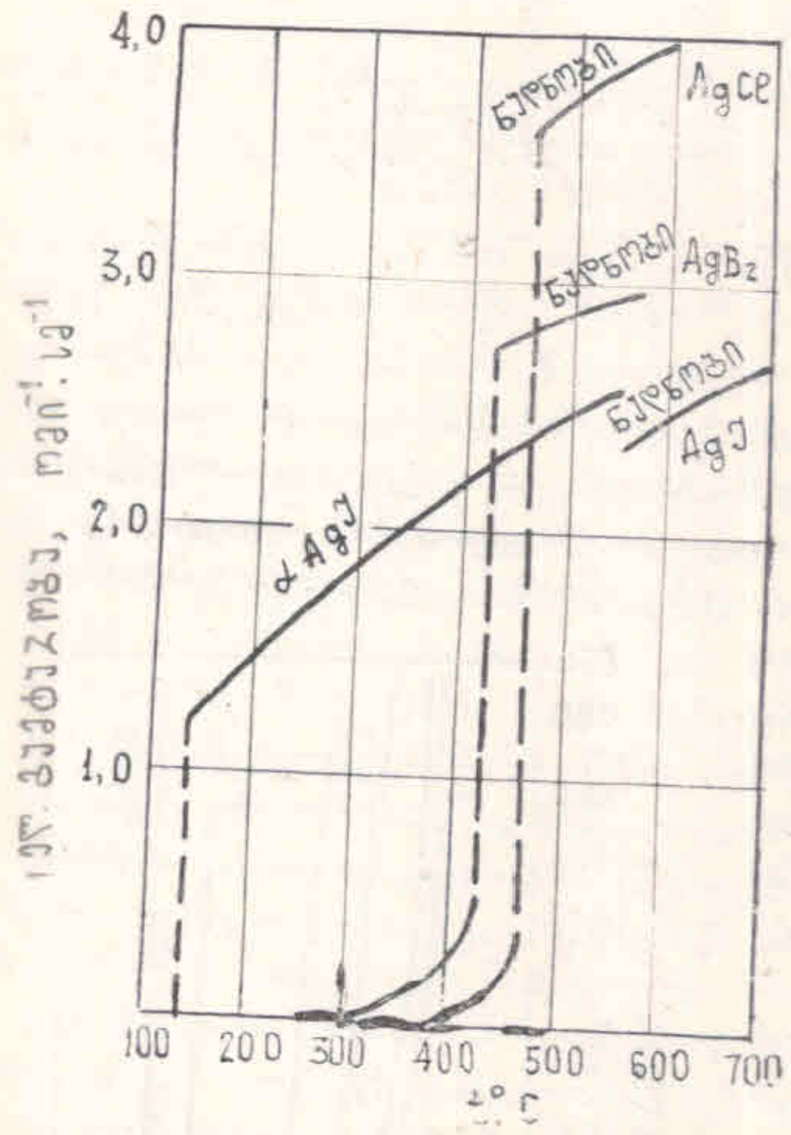

ნახ. X.13. ქანგეულების ელექტრული წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

კრისტალის გადნობის შემდეგ (ე. ი. შორი წყობის გაქრობის შემდეგ) ენერგია $E$ გაუტოლდება ნულს.

მყარი ფაზიდან თხევადში გადასვლისას იონური კრისტალების ელექტროგამტარობა იზრდება ნახტომისებურად. მაგალითისათვის X.14 ნახაზზე მოცემულია ხვედრითი ელექტროგამტარობის ცვლილება ზოგიერთი მარილის მყარიდან თხევად მდგომარეობაში გადასვლის დროს.

ეს დაკავშირებულია იონების განლაგების შორი წყობის გაქრობასთან ტემპერატურის ზრდისას და ამის შესაბამისად იონების მოძრაობის მკვეთრ ზრდასა და მათი აქტივაციის ენერგიის შემცირებასთან.

იონური კრისტალებისაგან განსხვავებით, მინების ელექტროგამტარობის ზრდა მყარიდან თხევად ფაზაში გადასვლის დროს მიმდინარეობს თანდათანობით, რადგანაც მინებს მყარ მდგომარეობაშიც გააჩნიათ იონების განლაგების ახლოს წყობა და ამით ისინი ემსგავსებიან სითხეებს. ამიტომ დნობის დროს მინების იონების მოძრაობის უნარიანობა თანდათან იზრდება, რის პარალელურადაც იზრდება მათი ელექტროგამტარობა. წიდების ელექტროგამტარობის მექანიზმი, კვლევის თანამედროვე თვალსაზრისით ანალოგიურია ხსნარებში ნაწილაკების თბური მოძრაობის ხასიათისა: იონები რამდენიმე ხნის განმავლობაში ირხევიან წონასწორობის რომელიმე ერთი მდგომარეობის მახლობლად, ხოლო შემდეგ აკეთებენ ნახტომს წონასწორობის მეორე მდგომარეობისაკენ.




ნახ. X.14. მარილების ხვედრითი ელექტროგამტარობის ცვლილება მყარიდან თხევად მდგომარეობაში გადასვლის დროს.

ხსნარების ელექტროგამტარობის ტემპერატურული დამოკიდებულება, ფრენკელის მიხედვით, გამოისახება შემდეგნაირად

$$\varkappa = ce^{-\frac{\Delta E}{KT}}, \qquad (X.14)$$

სადაც $c$ და $K$ მუდმივებია; $\Delta E$ იონის აქტივაციის ენერგიაა.

ამ ფორმულას კარგად აკმაყოფილებს მყარი მარილების ელექტროგამტარობა და არ ითვალისწინებს იმ სტრუქტურულ გარდაქმნებს, რომლებიც შესაძლებელია განიცადოს მარილმა ხსნარში ტემპერატურის გაელენით. ჟანგეულებში ელექტროგამტარობა განპირობებულია ჩვეულებრივ ერთი კათიონით.

გამდნარი ფლუსების ან დაფარვების ელექტროგამტარობის ცვლილება ტემპერატურის მიხედვით ხასიათდება ელექტროგამტარობის ტემპერატურული კოეფიციენტით; ამასთან განასხვავებენ ელექტროგამტარობის აბსოლუტურსა და ფარდობით ტემპერატურულ კოეფიციენტებს.

ელექტროგამტარობის აბსოლუტური ტემპერატურული კოეფიციენტი $\alpha$ წარმოადგენს ელექტროგამტარობის მატებას ტემპერატურის 1°C-ით აწევის დროს და განისაზღვრება განტოლებით

$$\alpha = \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}, \qquad (X.15)$$

სადაც $\varkappa_1$ და $\varkappa_2$ ხვედრითი ელექტროგამტარობებია $t_1$ და $t_2$ ტემპერატურაზე.

ელექტროგამტარობის ფარდობითი ტემპერატურული კოეფიციენტი $\alpha_1$, განისაზღვრება განტოლებით

$$\alpha_1 = \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{\varkappa_{საშ}} = \frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{საშ}}, \qquad (X.16)$$

სადაც $\varkappa_{საშ}$ საშუალო ელექტროგამტარობაა $\varkappa_1$-სა და $\varkappa_2$-ს შორის (ე. ი. $\varkappa_{საშ} = \frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{2}$).

ინდივიდუალური გამდნარი მარილები, ფტორიდები ან ჟანგეულები, რომელთა ელექტროგამტარობისა და სიბლანტის შესახებაც ამჟამად არსებობს მრავალი ექსპერიმენტული მასალა, კარგად ექვემდებარებიან დამოკიდებულებას

$$\varkappa^n \eta = \text{const}, \qquad (X.17)$$

სადაც $n$ მუდმივი სიდიდეა, რომელიც არ არის დამოკიდებული ტემპერატურის ცვლილებაზე, მაგრამ დამოკიდებულია ნაერთის ბუნებაზე.

ეს უკანასკნელი განპირობებულია იმით, რომ გამდნარ ნივთიერებათა ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია არა მარტო შინაგან ხახუნზე (სიბლანტეზე), არამედ მასში მყოფი ნაწილაკების (იონები) იმ თვისებებზეც, რომლებიც გავლენას ახდენენ ელექტროგამტარობაზე და არ მოქმედებენ სიბლანტეზე. ი. ი. ფრენკელის მოძღვრების თანახმად, გამდნარი მარილების ან ჟანგეულების ელექტროგამტარობა უნდა ხორციელდებოდეს ძირითადად მოძრავი (დადებითი) იონების მეშვეობით, ხოლო სიბლანტე, პირიქით,—ნაკლებად მოძრავი (უარყოფითი) იონების საშუალებით.

გამდნარ ნივთიერებათა ელექტროგამტარობა მცირდება ანიონის რადიუსის ზრდასთან ერთად, რაც გამოწვეულია შემდეგი მდგომარეობით: ანიონის ზომების ზრდა იწვევს სიბლანტის მატებას, აგრეთვე ანიონის რადიუსის ზრდასთან ერთად მისი პოლარიზებაც მატულობს, რასაც მივყავართ იონური კავშირის წილის შემცირებისაკენ.

სილიკატებისა და ბორატების ელექტროგამტარობა იზრდება მათში $Me_xO$ ან $MeO$ ტიპის ჟანგეულების ზრდით. რამდენადაც მეტია $Me_xO$-ს კონცენტრაცია, იმდენად ნაკლებია ხისტი, განსაზღვრული მიმართულების მქონე ბმები Si—O, რომელიც აძნელებს $Me^{z+}$ კათიონების მოძრაობას. ამასთან იზრდება Me—O ჰეტეროპოლარული კავშირების რაოდენობა, რომელთა ენერგიაც მცირედ იცვლება მანძილის ცვლილებით, რაც $Me^{z+}$ კათიონებს შედარებით იოლი გადაადგილების საშუალებას აძლევს. $Me_xO$ კონცენტრაციასთან ერთად $SiO_2$-ის გისოსში იზრდება გარღვევების ანუ „დეფექტების" რიცხვი (S).

თუ სისტემა შედგება ორი ან რამდენიმე კომპონენტისაგან, რომლებიც მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ელექტროგამტარობის უნარით, მაშინ ნაერთის ხვედრითი ელექტროგამტარობა ტოლი იქნება კომპონენტთა ელექტროგამტარობის შუალედური სიდიდისა და იზოთერმზე მინიმუმის ნაცვლად წარმოიქმნება გამრუდება.

X.8 ცხრილში მოყვანილია ზოგიერთი მარკის ფლუსების ელექტროგამტარობა (ვ. პოდგაეცკის მონაცემებით).

ცხრილი X.8

შემდუღებელი ფლუსების ელექტროგამტარობა

| АН—8 | | 48—ОФ—10 | | 48—ОФ—6 | | АНФ—1П | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$,°C | $\varkappa$, $ომ^{-1} \cdot სმ^{-1}$ | $t$,°C | $\varkappa$, $ომ^{-1} \cdot სმ^{-1}$ | $t$,°C | $\varkappa$, $ომ^{-1} \cdot სმ^{-1}$ | $t$,°C | $\varkappa$, $ომ^{-1} \cdot სმ^{-1}$ |
| 1515 | 0,735 | 1600 | 2,04 | 1555 | 4,70 | 1480 | 3,54 |
| 1570 | 0,885 | 1700 | 2,36 | 1655 | 5,30 | 1690 | 4,19 |
| 1690 | 1,21 | 1780 | 2,63 | 2015 | 8,75 | 1900 | 4,74 |
| 1915 | 2,33 | 1850 | 2,88 | 2190 | 11,50 | 2020 | 7,35 |
| 2000 | 2,52 | 1920 | 3,23 | | | 2100 | 8,75 |
| | | 2100 | 6,12 | | | 2170 | 15,30 |
| | | 2270 | 18,94 | | | | |

ქვემოთ მოყვანილია *АН*—8 ფლუსის ქიმიური შედგენილობა ცდამდე და ელექტროგამტარობის გაზომვის შემდეგ:

| | $SiO_2$ | $CaF_2$ | CaO | MnO | MgO | $R_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ცდამდე | 36,35 | 13,55 | 5,65 | 26,10 | 6,90 | 11,45 |
| ცდის შემდეგ | 34,78 | 6,31 | 12,08 | 25,08 | 6,91 | 14,30 |

როგორც X.8 ცხრილიდან ჩანს, ხვედრითი ელექტროგამტარობა ყველა შემთხვევაში იზრდება ტემპერატურის ზრდასთან ერთად; მისი საგრძნობი ზრდა შეიმჩნევა 2000°C ტემპერატურის ზევით. ელექტროგამტარობის გაზომვის პროცესში მიმდინარეობს ფლუსების ქიმიური შედგენილობის ცვლილება. რეაქციის

$$SiO_2 + 2CaF_2 \rightleftarrows 2CaO + SiF_4 \uparrow$$

ინტენსიური მიმდინარეობა იწვევს ნადნობიდან 50%-მდე ფტორის აქროლვას, რასაც ადგილი აქვს აგრეთვე სუფთა $CaF_2$-ის (ფლუსი *АНФ*—1П) გახურების დროსაც შემდეგი რეაქციის მიმდინარეობით

$$2CaF_2 \rightleftarrows 2CaF + F \uparrow,$$

რომლის დროსაც წარმოიქმნება ერთვალენტიანი CaF-ის შენაერთი. მისი წარმოქმნის სითბო რამდენჯერმე ნაკლებია $CaF_2$-ის წარმოქმნის სითბოზე. შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ შედუღების დროს წყალბადის შეერთების პროცესში დიდ როლს ასრულებს კალციუმის ერთვალენტიანი შენაერთი $CaF_2$, რომელიც წარმოიქმნება ფლუსის გაცივების შემთხვევაში.

სიბლანტე, როგორც ელექტროგამტარობა, ზედაპირული დაჭიმულობა, სიმკვრივე და სხვა, წარმოადგენს თხევადი წიდების ერთ-ერთ ძირითად თვისებას. იგი უმთავრესად დაკავშირებულია გამდნარი წიდებისა და ფლუსების შედგენილობასა და აღნაგობასთან. მასზე დიდად არის დამოკიდებული ნაკერის ზედაპირის ფორმირება, მისი აქტივობა, შედუღების თხევადი ლითონის აბაზანიდან აირებისა და არალითონური ჩანართების მოცილება, თბოგაცემა, რკალური პროცესის მდგრადობა, მეტალურგიული რეაქციების სიჩქარე შედუღების დროს და სხვა. გარდა ამისა, წიდების სიბლანტის შესწავლა გვაძლევს წარმოდგენას წიდის აღნაგობაზე თხევად მდგომარეობაში. შედუღებისათვის გამდნარ ფლუსებ-

ელექტროგამ-

ცხრილი X.3

| АНФ—1П | |
|---|---|
| $t$, °C | $\varkappa$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ |
| 1480 | 3,54 |
| 1690 | 4,19 |
| 1900 | 4,74 |
| 2020 | 7,35 |
| 2100 | 8,75 |
| 2170 | 15,30 |

ლამდე და ელექ-

11,45

14,30

ბარობა ყველა შემ-
ადვილებული ზრდა შე-
ელექტრონების პროცეს-
ელება. რეაქციის

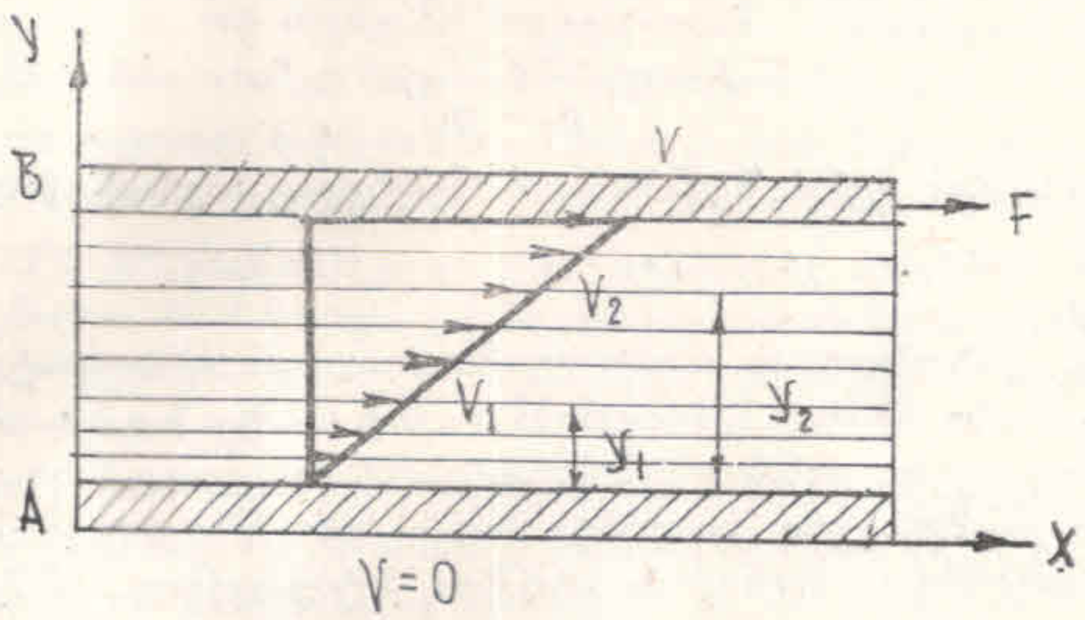
ტორის აჭროლვას,
ელექტროლიზის გახურების დრო-

ნაერთი. მისი წარ-
ის სითბოზე. შეიძ-
ელექტროლიზის პროცესში
$CaF_2$, რომელიც

ელი დაჭიმულო-
ერთი ძირითად თვი-
ბის და ფლუსების
ადებელი ნაკერის
ის ლითონის აბაზა-
ელექტროლიზია, რკალური
ელექტროლიზის დროს
ელექტროლიზის წარმოდგენას
ელექტროლიზის ფლუსებ-

სა და წიდებს უნდა გააჩნდეთ სიბლანტის გარკვეული მნიშვნელობა. ბლანტი წიდები ხასიათდებიან დაბალი ელექტროგამტარობით, რასაც დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ელექტროკალური შედუღების პროცესში.

სიბლანტე წიდების გარდა გვევლინება სითხეების (ან აირების) თვისებადაც, რასაც შინაგანი ხახუნიც ეწოდება. იგი წინააღმდეგობას უწევს სითხის ნაწილაკების ურთიერთგადაადგილებას. სითხეების ამ თვისების რაოდენობრივი მახასიათებელია სიბლანტის კოეფიციენტი $\eta$ (ან, უბრალოდ, სიბლანტე).




ნახ. X.15. სითხის ფენებს შორის წინააღმდეგობის წარმოქმნა.

აირების სიბლანტე ძალზე მცირეა; მაგალითად, იგი ასჯერ ნაკლებია, ვიდრე წყლისა. სიბლანტის შებრუნებულ სიდიდეს $\varphi = 1/\eta$ ეწოდება სითხის დენადობა.

როგორც აღვნიშნეთ, სითხეებში სიბლანტის შედეგად წარმოიქმნება წინაღობა, რის საილუსტრაციოდ შეიძლება მოვიყვანოთ შემდეგი მაგალითი (ნახ. X.15). დავუშვათ, სითხე მოთავსებულია ორ პარალელურ ფირფიტას შორის, რომელთაგანაც ქვედა $A$ ფირფიტა უძრავადაა, ხოლო $B$ ფირფიტა გარეშე $F$ ტანგენციალური ძალით გადაადგილდება $A$-ს პარალელურად $V_0$ მუდმივი სიჩქარით.

ფირფიტის ქვედა ზედაპირს ეკრობიან მასთან ახლოს მდებარე სითხის მოლეკულები, რომლებიც, თავის მხრივ, წარიტაცებენ თავიანთ გვერდით მდებარე მოლეკულებს. ეს უკანასკნელნი იმასვე იმეორებენ და ა. შ. ფირფიტის ზედაპირთან უშუალო კავშირში მყოფი მოლეკულები რჩებიან უძრავად. ამგვარად, სითხის ფენა ორ ფირფიტას შორის იძვრის $B$ ფირფიტის მოძრაობის პარალელურად. ამას თან, ყველაზე ზემო ფენას გააჩნია $V_0$ სიჩქარე, ხოლო სულ ქვემო ფენას $V = O$. დანარჩენი ფენები გადაადგილდებიან აღნიშნულ ორ სიჩქარეს შორის არსებული შუალედური სიჩქარით. ყოველი ქვემო ფენა განიცდის მის ზემოთ მდებარე ფენიდან ძვრის ძალის მოქმედებას და პირიქით, ყოველი ზემო ფენა განიცდის დამუხრუჭების ძალის მოქმედებას მის ქვემოთ მდებარე ფენიდან, რომლის სიდიდეც ტოლია ზედა ფენის ძვრის ძალისა საწინააღმდეგო მიმართულებით. ამგვარად, ის ძალა, რომელიც სითხის შიგნით წარმოიქმნება და აწონასწორებს გარე $F$ ძალას, არის ხახუნის ძალა ანუ სიბლანტე.

ამასთან, ფენების დენადობა მიმდინარეობს მუდმივი, მაგრამ სხვადასხვა სიჩქარით. გარე $F$ ძალის მიერ შესრულებული მუშაობა გარდაიქმნება სითბოდ.

სითხეების სიბლანტე განიხილება როგორც მოლეკულების მოძრაობის, ასევე მოლეკულური ძალების არსებობის შედეგი. სითხეებში, სადაც მოლეკულებს ან იონებს შორის მანძილი ძალზე მცირეა, ვიდრე აირებში, სიბლანტის განსაპირო-

შებლად ურთიერთქმედების ძალებს ენიჭებათ მეტი უპირატესობა. აირებში, პირიქით, სიბლანტე განისაზღვრება ჰირველ რიგში მოლეკულების მოძრაობით. როცა აირის ერთმანეთის გვერდით მდებარე ფენები გადაადგილდებიან, ქაოტურად მოძრავი მოლეკულები გადადიან ერთი ფენიდან მეორეში. ამის შედეგად შედარებით ნელად მოძრავი აირის ფენები ჩქარდებიან და სწრაფად მოძრავი—ნელდებიან.

სიბლანტესთან დაკავშირებული დენადობის ძირითადი კანონი ჯერ კიდევ 1687 წელს დაადგინა ნიუტონმა და გამოსახა შემდეგი განტოლებით

$$F = \eta S \frac{v_2 - v_1}{y_2 - y_1}, \qquad (X.18)$$

სადაც $S$ არის სითხის ფენის ზედაპირი, რომელზედაც იძვრიან მოლეკულები;

$\frac{v_2 - v_1}{y_2 - y_1}$ სიჩქარის გრადიენტი, ანუ ძვრის სიჩქარე.

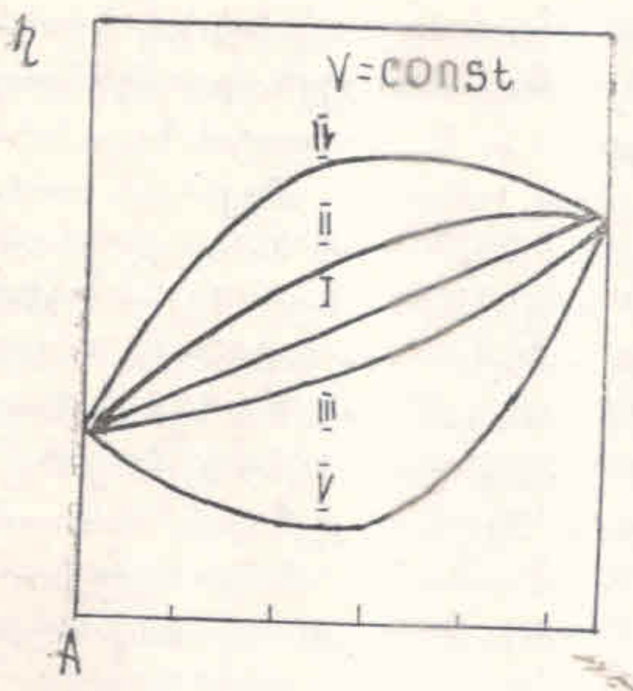
სიბლანტის განზომილებას, რომელიც წარმოადგენს CGS სისტემაში გ/სმ. წმ-ს, ეწოდება პუაზი. ხშირად გამოიყენება ს ა ნ ტ ი პ უ ა ზ ე ბ ი, ანუ პუაზზე ასჯერ მცირე სიდიდეები. დინამიკურ სიბლანტესთან ($\eta$) ერთად ხშირად გამოიყენება გამოთქმა კინემატიკური სიბლანტე ანუ ეგრეთ წოდებული ს ტ ო ქ ს ი (გამოჩენილი ინგლისელი მეცნიერის სტოქსის პატივსაცემად). ამ შემთხვევაში

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \qquad (X.19)$$

სადაც $\rho$ სითხის ან აირის სიმკვრივეა.

გამდნარი წიდების სიბლანტე ძირითადად დამოკიდებულია მათს ალნაგობაზე ბუნებასა და იმ პირობებზე (ტემპერატურა, წნევა), რომელშიაც ისინი იმყოფებიან.

გამდნარი წიდებისა და, საერთოდ, სითხეების სიბლანტის სიდიდე მათსავე შედგენილობასთან ურთიერთობის თვალსაზრისით განისაზღვრება ნაწილაკების ურთიერთქმედების ენერგიითა (აგრეთვე კავშირის სიხისტით) და კომპონენტების კონცენტრაციით. თუ $A$ კომპონენტის ნაწილაკების კავშირის ენერგია $E_{AA}$ ნაკლებია $B$ კომპონენტის ნაწილაკების კავშირის ენერგიაზე $E_{BB}$, მაშინ სითხის სიბლანტე იზრდება მასში $B$ კომპონენტის რაოდენობრივ ზრდასთან ერთად. ამის შემდეგ სიბლანტის ზრდა უკვე განპირობებული იქნება $A$ და $B$-ს შორის წარმოქმნილი ახალი ურთიერთქმედების ძალებითა და $E_{AB}$ ბმის ენერგიით. ამ შემთხვევაში შესაძლოა ადგილი ჰქონდეს რამდენიმე მოვლენას: როცა $E_{AB} \gg E_{BB}$, მაშინ სიბლანტის იზოთერმზე წარმოიქმნება მაქსიმუმი (ნახ. X. 16, IV მრუდი), ხოლო, როცა $E_{AB} \ll E_{BB}$—მინიმუმი (V მრუდი). თუ $E_{AB}$-ს გადახრა $E_{AA}$ და $E_{BB}$-დან მცირეა, შესაძლოა მივიღოთ ამოზნექილი (II მრუდი) ან ჩაზნექილი (III მრუდი) მრუდები; აგრეთვე მოსალოდნელია სწორი ხაზიც (I მრუდი). როცა $A$ და $B$-ს ურთი-




ნახ. X.16. $A$—$B$ სისტემაში სიბლანტის იზოთერმების შესაძლო ტიპები.

ერთქმედება იმდენად დიდია, რომ შესაძლოა მივიღოთ $AB$ ქიმიური შენაერთის ნაწილაკები. მაშინ, გარდა აღნიშნული ბმების ენერგიებისა, $E_{AA}$, $E_{BB}$ და $E_{AB}$, აუცილებელია მხედველობაში მივიღოთ კიდევ $E_{AB-A}$, $E_{AB-AB}$ და $E_{AB-R}$ ბმების ენერგიები. ამ შემთხვევაში იზოთერმების ფორმა უფრო რთულდება. მრუდის ყოველი მონაკვეთის ფორმა, როგორც ნაჩვენები იყო, განისაზღვრება თანამოსახელე და სხვადასხვა ნაწილაკების ურთიერთქმედების ენერგიების ფარდობით. გარდა ამისა, სიბლანტის დამოკიდებულება შედგენილობასთან კიდევ უფრო რთულდება, თუ მივიღებთ მხედველობაში არა მხოლოდ ორი ნაწილაკის ურთიერთქმედებას, არამედ სხვა მეზობელი ატომების გავლენასაც.

ქიმიური ნაერთის ნაწილობრივი დისოციაციის შემთხვევაში მახვილი მაქსიმუმის ან მკვეთრი გარდატეხის წერტილის ნაცვლად იზოთერმზე წარმოიქმნება მდორე გადასვლები.

დადგენილია, რომ როდესაც ქიმიური ნაერთი არ წარმოიქმნება, სიბლანტის მაქსიმუმი ყოველთვის გადაადგილდება შედარებით უფრო მაღალი სიბლანტის მქონე კომპონენტისაკენ.

როგორც აღნიშნული იყო, ტემპერატურის ზრდა იწვევს ხსნარების სიბლანტის შემცირებას; ი. ფრენკელმა მოგვცა ხსნარების სიბლანტისა და ტემპერატურის დამოკიდებულების მაჩვენებელი ტოლობა

$$\eta = Ae^{\frac{E\eta}{KT}}, \qquad (X.20)$$

სადაც $A$ და $K$ მუდმივებია; $E_\eta$ აქტივაციის ენერგიაა, რომელიც საჭიროა ნაწილაკების ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისათვის.

სხვადასხვა ფლუსებისა და წიდების სიბლანტის ცვლილების ხასიათი ტემპერატურის ცვლილების შედეგად სხვადასხვაა: შესაძლოა ერთ მათგანს ახასიათებდეს თანდათანობითი, მდორე ცვლილება (გრძელი წიდები), მეორეს კი, პირიქით — ძალზე მკვეთრი (მოკლე წიდები).

სიბლანტის მიხედვით განასხვავებენ წიდებისა და საერთოდ ნივთიერების სამ მდგომარეობას:

1. თხევადი, დენადი სიბლანტით 10 პუაზამდე;
2. ბლანტი — $10^{13}$ პუაზამდე;
3. მყიფე — $\eta \geqslant 10^{13}$ პუაზით.

ლე-შატელიემ მოგვცა სიბლანტის კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შემდეგი ემპირიული ფორმულა

$$\lg \lg \eta = A + BT, \qquad (X.21)$$

სადაც $A$ და $B$ ნივთიერების თვისებებზე დამოკიდებული ექსპერიმენტულად განსაზღვრული მუდმივი სიდიდეებია.

ამგვარად, სიბლანტის ორმაგი ლოგარითმის ტემპერატურული დამოკიდებულება გამოისახება სწორი ხაზით, რაც ხშირად დასტურდება ცდებით. სუფთა $SiO_2$ ახასიათებს ძალზე მაღალი სიბლანტე და აქტივაციის დიდი ენერგია. ეს ფაქტი მიგვითითებს იმაზე, რომ თვით გამდნარ მდგომარეობაშიც კი Si—O კავშირი მაღალი ტემპერატურის პირობებში რჩება ძალზე მტკიცე.

ცხრილი X.10

ზოგიერთი მარკის ელექტროდის ტექნოლოგიური მახასიათებლები

| ელექტროდის მარკა | დენის გვარობა, პოლარობა | დადნობის კოეფიციენტი K,% | ნაკლული ნაწილის ხვედრითი წონა ძაბვა U, ვ | დნობის სიჩქარე გრ/ა-წთ | კარგვის კოეფიციენტი ψ % | დნობის ეფექტურობა გრ/ა-წთ | ნაკერის ზედაპირის ხარისხი ქულა-ბ/ან |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| შიშველი ქარსიანი | მუდმივი პირდაპირი | — | 15—20 | 12—15 | 10—15 | 10—14 | 1,5 |
| | ცვლადი | 2—4 | 14—17 | 6,5—2,5 | 15—25 | 56—6,5 | 2,5 |
| | | | 14—18 | 8—9 | 20—25 | 6—7 | |
| МЭЗ-04 | მუდმივი პირდაპირი | 35—40 | 20—25 | 8—10 | 15—25 | 6—8 | 3,3 |
| ЦМ-7 | | 30—40 | 22—25 | 9—10 | | 7—8 | 3,2 |
| ЦМ-7с | | 50—60 | 27—33 | 12—13 | 15—20 | 10—11 | 2,8 |
| УОНИ-13/55 | მუდმივი | 30—40 | 22—26 | 9—10 | 0—10 | 8,5—9,5 | 2,7 |
| ЦЛ-2 | უკუ | 25—30 | 24—28 | 10,5-11,5 | 6—12 | 9—11 | 2,6 |

თავი XI

# შედუღების პროცესში ლითონისა და წიდის ურთიერთქმედება

## § XI.1. დნობით შედუღებისას ლითონის ჟანგვის მექანიზმი

როგორც ცნობილია, დნობით შედუღების პროცესში განუწყვეტლივ მიმდინარეობს ლითონის ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები. განსაკუთრებით საგულისხმოა თხევადი და მყარი ლითონის ჟანგვითი პროცესების მიმდინარეობა თავისუფალი ჟანგბადის ზემოქმედებით, რომელიც ატმოსფეროდან ხვდება შედუღების ზონაში. ჟანგვით პროცესებს ადგილი აქვს აგრეთვე ლითონის ურთიერთქმედებისას $CO_2$-სა და $H_2O$-თან, რომლებიც წარმოიქმნება რკალური განმუხტვის არეში. ჟანგვა ხდება ფლუსის ან დაფარვის დნობის შედეგად წარმოქმნილ თხევად წიდასთან ურთიერთქმედების დროსაც. ყოველივე ამის შედეგად წარმოებს თხევადი ლითონის აბაზანიდან სხვადასხვა მალეგირებელი ელემენტისა თუ მინარევის ჟანგვა და ჟანგეულების სახით მათი გადასვლა ლითონიდან წიდაში. განსაკუთრებით ინტენსიურად მიმდინარეობს ნახშირბადის ჟანგვის პროცესი. ნახშირბადის რაოდენობის შემცირება კი იწვევს ლითონის სიმტკიცის თვისებების დაქვეითებას. ამიტომ შედუღების პროცესში შედუღების აბაზანის თხევადი ლითონის დაჟანგვისაგან დაცვას ენიჭება დიდი მნიშვნელობა.

შედუღების დროს რთული ჰეტეროგენული პროცესების თერმოდინამიკური გამოკვლევებით დამტკიცებულია, რომ შედუღების ის მეტალურგიული პროცესებია შეუქცევადი, რომლებიც სწრაფად მიმდინარეობენ, რის გამოც ისინი წო-

ნასწორულ მდგომარეობას ვერ აღწევენ. აღნიშნული გამოკვლევებით შეგვიძლია ვიმსჯელოთ ამა თუ იმ რეაქციის მიმდინარეობის ალბათობასა და მიმართულებაზე.

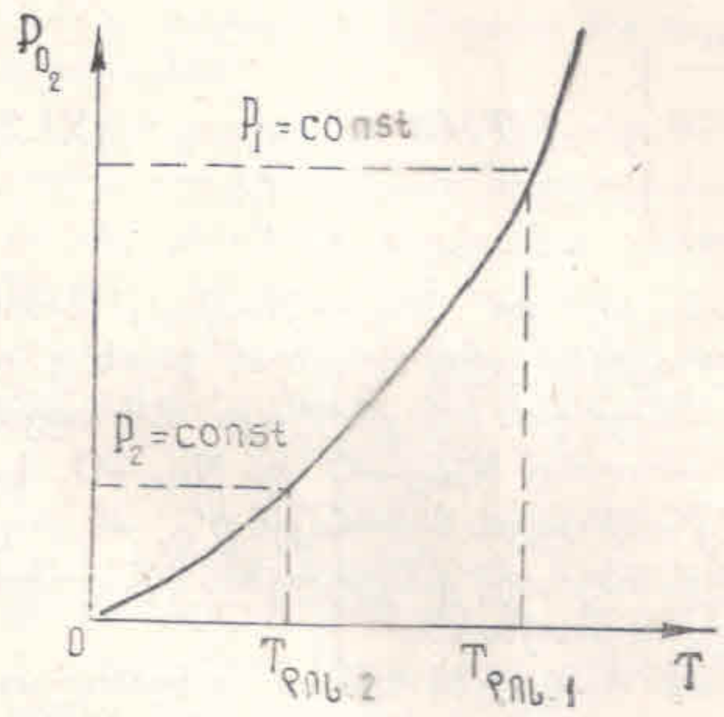
შედუღების მეტალურგიული პროცესების კინეტიკური კანონზომიერების დადგენაში დიდი როლი შეასრულა ა. ა. ეროხინისა და სხვა მკვლევართა გამოკვლევებმა.

თხევადი ან მყარი ლითონის ჟანგვის რეაქცია აირის ატმოსფეროდან აერთიანებს ჰეტეროგენულ პროცესებს, რომელთა წონასწორობაც განისაზღვრება ფაზათა წესით. განვიხილოთ ლითონისა და ჟანგბადის ურთიერთქმედების შექცევადი რეაქცია

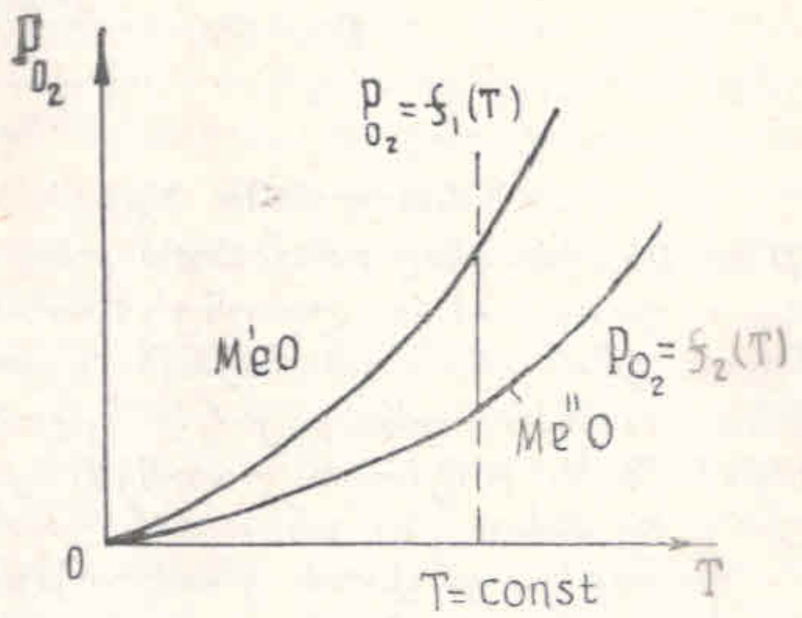
$$2MeO_{(ყ)} \rightleftarrows 2Me_{(ყ)} + O_{2(ა)}.$$

ამ შემთხვევაში სისტემა შედგება სამი ფაზისა და ორი კომპონენტისაგან და შესაძლებელია მხოლოდ ერთი რეაქცია, ე. ი. $K=3-1=2$, ხოლო თავისუფლების ხარისხი $c=2+2-3=1$, რაც ნიშნავს იმას, რომ სისტემა მონოვარიანტულია. სისტემაში ჟანგბადის პარციალური წნევა დამოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურაზე $P_{O_2}=f(T)$ და ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა გამოისახება შემდეგნაირად

$$K_P = P_{O_2} = f(T).$$




ნახ. XI.1. დისოციაციის დრეკადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.




ნახ. XI.2. დისოციაციის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ერთ- და ორვალენტიანი ლითონებისათვის.

ამ შემთხვევაში ყველა რეაქცია ენდოთერმულია და დისოციაციის დრეკადობა იზრდება ტემპერატურის ზრდასთან ერთად (ნახ. XI. 1). როდესაც ჟანგბადის გარე წნევა გაუტოლდება დისოციაციის დრეკადობას, ლითონისა და ჟანგბადის ურთიერთქმედება წყდება, რაც შეესაბამება დისოციაციის ტემპერატურას. ეს ბოლო კი, თავისთავად, დამოკიდებულია გარეშე წნევის სიდიდეზე. წნევის დაბალ მნიშვნელობაზე დისოციაციის ტემპერატურა მკვეთრად მცირდება. ლითონებისა და მათი ჟანგეულებისათვის დისოციაციის დრეკადობის ხარისხი განსხვავებულია (ნახ. XI. 2); ერთსა და იმავე ტემპერატურაზე ჟანგბადი, რომელიც წარმოიქმნება ერთი ლითონის ჟანგეულის დისოციაციის შედეგად, უერთდება იმავე ჰეტეროგენულ სისტემაში შემავალ მეორე ლითონს.

სურათი ნაწილობრივ იცვლება, როცა ლითონებში იხსნება ლითონისავე

ქანგეულები. განვიხილოთ შემთხვევა, როცა თხევადი ლითონის ქანგვა მიმდინარეობს მასში ლითონისავე ქანგეულების ხსნადობით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება გაუჯერებელი ან გაჯერებული ხსნარი

$$2\,[MeO] \rightleftarrows 2Me + O_2.$$
Me თხ. ხსნარი — თხევადი — აირი

ამ რეაქციისათვის $p_{O_2(გაჯ.)} = f(T)$. გაუჯერებელი ხსნარის შემთხვევაში, სისტემას გააჩნია მხოლოდ ორი ფაზა და მისი დისოციაციის დრეკადობა, გარდა ტემპერატურისა, დამოკიდებული იქნება აგრეთვე ხსნარის კონცენტრაციაზე, ე. ი. $c=2+2-2=2$ და $p'_{O_2}=f(T,C)$. ასეთ ხსნარებში არ იცვლება კომპონენტების ენტალპია და ხსნადობის ერთადერთ მიზეზად გვევლინება კომპონენტების ენტროპიის ზრდა მათი შერევის ხარჯზე

$$S^1_T = S_T - R\ln N_i.$$

შედუღების მეტალურგიულ პროცესებში ადგილი აქვს გაუჯერებელი ხსნარების წარმოქმნას და ასეთი ჰეტეროგენული რეაქციების წონასწორობის მუდმივა გამოისახება შემდეგი ტოლობით

$$K_p = p_{O_2} = \frac{p'_{O_2} \cdot a^2_{Me}}{a^2_{MeO}} = f(T). \qquad (XI.1)$$

ამ განტოლებაში გაჯერებული ხსნარის დისოციაციის დრეკადობა იქნება

$$p_{O_2} = p_{O_2} = \frac{\left(\frac{N_{MeO}}{N_{MeO(გაჯ)}}\right)^2}{\left(\frac{N_{Me}}{N_{Me(გაჯ)}}\right)^2} = f(T, C) \qquad (XI.2)$$

თუ ამ გამოსახულებაში $N_{MeO} \to N_{MeO(გამ)}$ და $N_{Me} \to N_{Me(გაჯ)}$, მაშინ $p'_{O_2} \to p_{O_2}$, რადგანაც ფარდობითი კონცენტრაციები გაუტოლდებიან ერთს, ე. ი. $a_{Me} \to 1$ და $a_{MeO} \to 1$. თუ ლითონურ ხსნარში ქანგეულის კონცენტრაცია ისწრაფვის ნულისაკენ ან ხსნარი გარდაიქმნება სუფთა ლითონად $N_{MeO} \to O$ და $N_{Me} \to O$, მაშინ ასეთი ხსნარის დისოციაციის დრეკადობაც ისწრაფვის ნულისაკენ $p'_{O_2} \to 0$, რაც იმას მოწმობს, რომ სუფთა ლითონებს შესწევს თავისივე ქანგეულების ხსნადობის უნარი და ახასიათებთ ქანგბადთან უსასრულო ნათესაობა.

რკინისა და ქანგბადის ურთიერთქმედების რეაქციები ზემოთ განვიხილეთ. შედუღების პროცესში ლითონის ქანგვა დამოკიდებულია შედუღების რეჟიმზე. მაგალითად, რკალის სიგრძის ზრდით უარესდება შედუღების ზონის დაცვა გარემომცველი ჰაერიდან, რის შედეგადაც ქანგვის პროცესთან ერთად მიმდინარეობს ლითონის აზოტირება. მაგალითისათვის XI.1 ცხრილში მოყვანილია ეროხინის ცდის შედეგები, რომლებიც ასახავენ ნაკერში ქანგბადისა და აზოტის შემცველობას რკალის ძაბვაზე დამოკიდებულებით.

ცხრილი XI. 1

**ნაკერში ქანგბადისა და აზოტის შემცველობა რკალის ძაბვაზე დამოკიდებულებით**

| რკალის ძაბვა, $\delta$ | ნაკერში აირის შემცველობა | |
|---|---|---|
| | $O$, % | $N$, სმ³/100 გ |
| 30 | 0,0190 | 10,2 |
| 35 | 0,0345 | 22,5 |
| 40 | 0,0475 | 26,0 |
| 35 | 0,0505 | 45,5 |

ლითონის ჟანგვა, გარდა შედუღების რეჟიმისა, დამოკიდებულია მავთულის შედგენილობასა და მასში განმჟანგველების ოდენობაზე. მაგალითად, მანგანუმის გადასვლა იზრდება მავთულში სილიციუმის ზრდასთან ერთად, რაც დაკავშირებულია უკანასკნელის დამცავ უნარიანობასთან.

## § XI.2. ლითონის დაჟანგვა ფლუსისა და დაფარვის კომპონენტებით

დამტკიცებულია, რომ ყველაზე დიდი ჟანგვისუნარიანობით ხასიათდება ჰემატიტი. ამასთან, ჰემატიტით დაფარული ელექტროდებით შედუღებისას ელემენტების დანაკარგი გაცილებით მეტია, ვიდრე დაუფარავი, შიშველი ელექტროდებით შედუღებისას ($\eta_m = 0{,}6$; $\eta_{Si} = 0{,}8$). ჰემატიტის შემდეგ მოდის მარმარილო და რუტილი.

წიდის მჟავიანობის აწევა (მასში $SiO_2$-ის შემცველობის ზრდა) იწვევს ლითონსა და წიდას შორის მანგანუმის განაწილების კოეფიციენტის ზრდას და შესაბამისად მისი დანაკარგების გადიდებას ან, პირიქით.

დანაფარში მარმარილოს არსებობისას მანგანუმის დაჟანგვის პროცესი შედარებით მცირდება, ვიდრე სილიციუმის არსებობისას, რაც აიხსნება წიდის ფუძიანობით. რუტილის არსებობა კი, პირიქით — იწვევს მანგანუმის უფრო ჩქარ დაჟანგვას. ვიდრე ეს შესაძლებელია სილიციუმის მოქმედებით. ეს მოვლენა აიხსნება რუტილში შემავალი ძირითადი შემადგენელის $TiO_2$-ის სუსტი მჟავური თვისებებით.

ჯერ კიდევ არაა ახსნილი, თუ რა იწვევს მდნობი შპატით დაფარული ნეიტრალური ელექტროდებით შედუღებისას ნაკერში მანგანუმის შემცველობის შემცირებას. არსებობს სხვადასხვა ვარაუდი: შესაძლოა, ეს გამოწვეულია მდნობ შპატში $SiO_2$-ის მინარევებისა და თხევადი მინის არსებობით. მანგანუმის დანაკარგების შემცირება შეიძლება, თუ გამოვიყენებთ მაღალფუძიანი სინთეზური $CaO—Al_2O_3—BaO$ სისტემის წიდებს.

გარდა ზემოთქმულისა, მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის ფაქტი, რომ შედუღების პროცესში მიმდინარეობს ლითონის დაჟანგვა ჟანგეულების აღდგენის ხარჯზე. მაგალითად, შედუღების პირობებში შესაძლებელია ისეთი მდგრადი ჟანგეულის დაშლაც კი, როგორიც არის CaO.

დაფარვის სხვადასხვა კომპონენტების ჟანგვის უნარიანობა შეიძლება შეფასდეს ელემენტების გადასვლის კოეფიციენტის $\eta$ ან დანაკარგების $(1—\eta)$ სიდიდეების დაპირისპირებით. XI. 2 ცხრილში მაგალითისათვის მოყვანილია ა. ა. ეროხინის მიერ ჩატარებული ცდის შედეგები, როცა $k \approx 0{,}3$.

ცხრილი XI, 2

**ელემენტების დანაკარგების კოეფიციენტების მნიშვნელობანი, როცა $k \approx 0{,}3$**

| დაფარვის მასალა | დანაკარგი $(1—\eta)$, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | Cr |
| სინთეზური წიდა ($CaO—Al_2O_3—BaO—CaF_2$) | 0,57 | 0,70 | 0,90 | 0,95 |
| ჰემატიტი | 0,79 | 0,95 | 0,98 | 0,79 |
| მარმარილო | 0,67 | 0,83 | 0,90 | 0,55 |
| კვარცის ქვიშა | 0,81 | 0,82 | 0,25 | 0,20 |
| რუტილი | — | 0,78 | 0,58 | — |
| მდნობი შპატი | 0,32 | 0,61 | 0,11 | 0,11 |

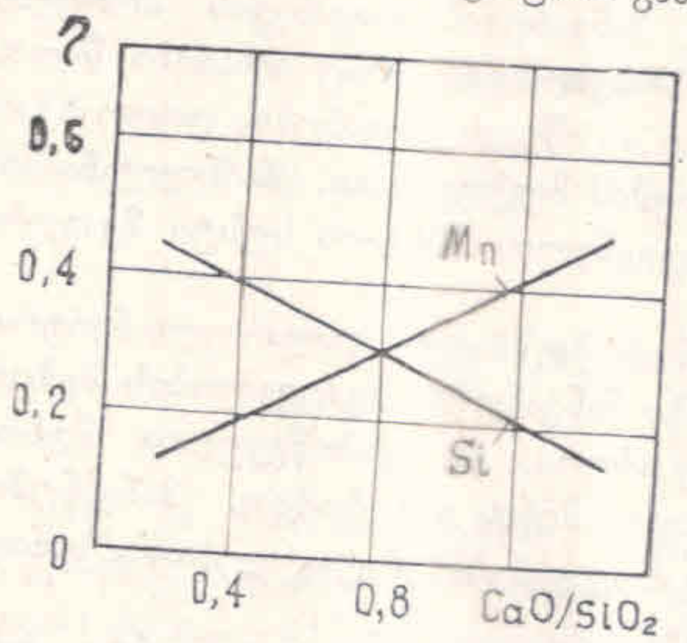
დაფარვაში $CaCO_3$-ის ზრდით დიდდება აიროვანი ფაზის დაჟანგვის პოტენციალი და წიდის ფუძიანობა ($CaO/SiO_2$). სილიციუმის მიმართ ეს ორივე ფაქტორი იწვევს მის ჟანგვას, ხოლო მანგანუმის მიმართ $p_{CO_2}$-ის ზრდა ხელს უწყობს მის ჟანგვასა და გადასვლის კოეფიციენტის შემცირებას, მაშინ როცა $CaCO_3$-ის შემცველობის ზრდით წიდის ფუძიანობის მატება ამცირებს მანგანუმის დანაკარგებს და ზრდის გადასვლის კოეფიციენტს.

ლითონსა და წიდას შორის დაჟანგვის რეაქციები მიმდინარეობენ შემდეგი სახით

$$[Me]+(RO)\rightleftarrows(MeO)+[R].$$

ან, სხვანაირად, Me ელემენტის დაჟანგვის ხარისხი დამოკიდებულია დამჟანგველის (RO)-ს კონცენტრაციასა და რეაქციის წონასწორობის პირობებზე.

XI.3 ნახაზზე ნაჩვენებია მანგანუმისა და სილიციუმის გადასვლის კოეფიციენტების დამოკიდებულება წიდის ფუძიანობაზე დამჟანგველი კომპონენტის (მარმარილოს) მუდმივი კონცენტრაციის დროს. წონასწორობის პირობებში ლითონსა და წიდას შორის მანგანუმის განაწილება ხასიათდება შემდეგი კოეფიციენტით




ნახ. XI.3. მანგანუმისა და სილიციუმის გადასვლის კოეფიციენტების დამოკიდებულება წიდის ფუძიანობაზე ($k\approx0,4$).

$$L_{Mn}=\frac{(\%\,Mn)}{[\%Mn]}, \qquad (XI.3)$$

ან წიდაში $M_n$-ის MnO-დ გადაანგარიშებისას

$$L'_{Mn}=\frac{(\%\,Mn)}{[\%\,Mn]}. \qquad (XI.4)$$

რეაქციისათვის

$$[Mn]+(FeO)\rightleftarrows(MnO)+[Fe]$$

წონასწორობის მუდმივა იქნება

$$K_{Mn}=\frac{a_{MnO}\cdot a_{Fe}}{a_{FeO}\cdot a_{Mn}},$$

როცა ლითონში მანგანუმის კონცენტრაცია მცირეა, მაშინ შესაძლებელია $a_{Fe}\approx1$ და $a_{Mn}\approx[\%\,Mn]$ და

$$K'_{Mn}=\frac{a_{MnO}}{a_{FeO}\cdot[\%\,Mn]}=\frac{(\%\,MnO)\cdot\gamma_{MnO}}{[\%\,Mn]\cdot a_{FeO}},$$

ამგვარად,

$$L'_{Mn}=K'_{Mn}\frac{a_{FeO}}{\gamma_{MnO}}. \qquad (XI.5)$$

ამასთან, თუ მხედველობაში მივიღებთ წიდის იონურ ბუნებას, გვექნება

$$a_{MnO}=a_{Mn^{2+}}+a_{O^{2-}}.$$

დავუშვათ, რომ $Mn^{2+}$ კათიონის აქტივობა $a_{Mn^{2+}}$ წიდის ფუძიანობის ცვლით არ იცვლება, თუ MnO-ს კონცენტრაცია რჩება უცვლელი. ამასთან, წიდის ფუძიანობაზეა დამოკიდებული ჟანგბადის ანიონის აქტივობა $a_{O^{2-}}$. რთული კომპლექსების წარმოქმნის შედეგად

$$SiO_2+2O^{2-}=SiO_4^{4-};\quad nSiO_2+nO^{2-}=(SiO_3)_n^{2-}\quad \text{და ა. შ.}$$

ჟანგბადის ანიონების აქტივობა და კონცენტრაცია წიდის მჟავიანობის ზრდით მცირდება, რამაც უნდა მიგვიყვანოს $a_{MnO}$-ს შემცირებამდე, ხოლო MnO-ს მუდმივი კონცენტრაციის დროს კი $\gamma_{MnO}$-ს შემცირებამდე. ეს განმარტება ერთგვარად გამარტივებულია, სინამდვილეში თხევადი წილები ხასიათდებიან რთული ალნავობით, რაც, მაგალითად, დასტურდება არადისოცირებული მოლეკულების არსებობით.

ექსპერიმენტული მონაცემების თანახმად, მჟავე წიდებისათვის

$$\lg \gamma_{MnO} = -\frac{1831}{T} + 0{,}361$$

და ფუძე წიდებისათვის

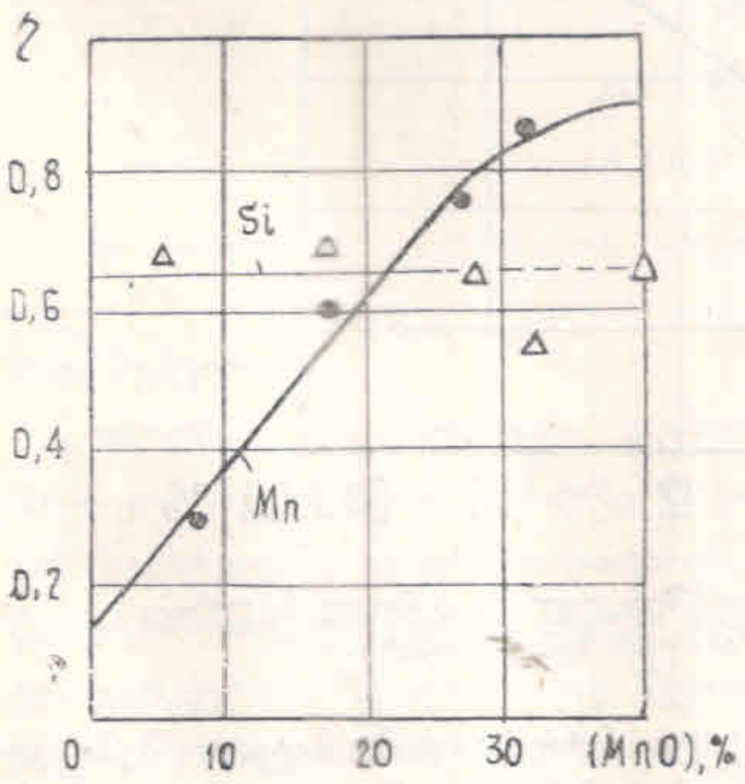
$$\lg \gamma_{MnO} = \frac{2273}{T} - 1{,}092.$$

ამგვარად, როცა $T = 2000°K$, მაშინ მჟავე და ფუძე წიდებისათვის გვექნება $\gamma_{MnO}$-ს შემდეგი მნიშვნელობანი: ~0,28 და 1,11.

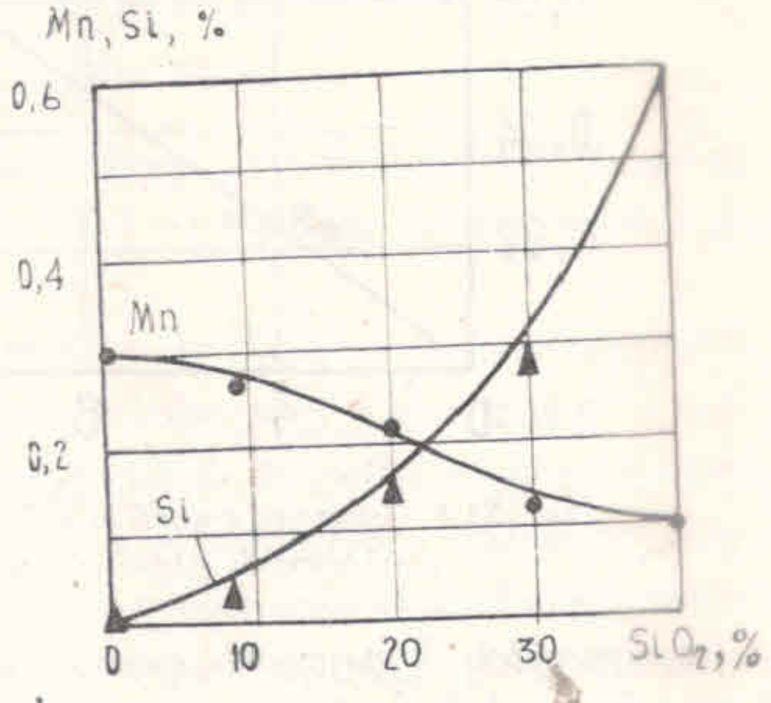
როგორც ვხედავთ, წიდის ფუძიანობის აწევით მანგანუმის ჭვეჟანგის აქტივობის კოეფიციენტი $\gamma_{MnO}$ იზრდება და, (XI.5) განტოლების თანახმად, განაწილების კოეფიციენტი $L'_{Mn}$ მცირდება. წიდაში MnO-ს მოცემულ შემცველობაზე ლითონში იზრდება მანგანუმის შემცველობა, რადგან

$$[\%\ Mn] = \frac{(\%\ MnO)}{L'_{Mn}}. \qquad (XI.6)$$

ამ დამოკიდებულებიდან გამომდინარეობს, რომ მუდმივი ფუძიანობისა და $L'_{Mn}$ შემთხვევაში წიდაში MnO-ს ზრდას უნდა მოჰყვეს ლითონში მანგანუმის წონასწორული შემცველობის ზრდა. ამის შესაბამისად, მოსალოდნელია მანგანუმის წიდიდან ლითონში გადასვლის კოეფიციენტის ზრდა. XI. 4 ნახაზზე ნაჩვენებია, თუ რა დამოკიდებულებაშია Mn-ისა და *Si*-ის გადასვლის კოეფიციენტები წიდაში MnO-ს შემცველობასთან ($k \approx 0{,}42$ და ღეროს წარმოადგენს Сб-18ХГСА).




ნახ. XI.4. Mn და Si-ის გადასვლის კოეფიციენტების დამოკიდებულება MnO-ს შემცველობასთან ($k \approx 42$, ღერო Сб-18ГСА).




ნახ. XI.5. Si და Mn-ის შემცველობის ცვლილების (ელექტროდი УОНИ-13/45-ით შედუღებისას) დამოკიდებულება დაფარვაში $SiO_2$-ის შემცველობაზე.

დაფარვებში, რომლის შედგენილობაშიც შედის როდონიტი ($MnO \cdot SiO_2$), პეროვსკიტი ($CaO \cdot TiO_2$), კვარცის სილისა და ალუმინის ჟანგი, MnO-ს შემცველობა იცვლებოდა 0-დან 40%-მდე, ხოლო როდონიტს ალუმინის ჟანგი მთლიანად ან ნაწილობრივ ცვლის.

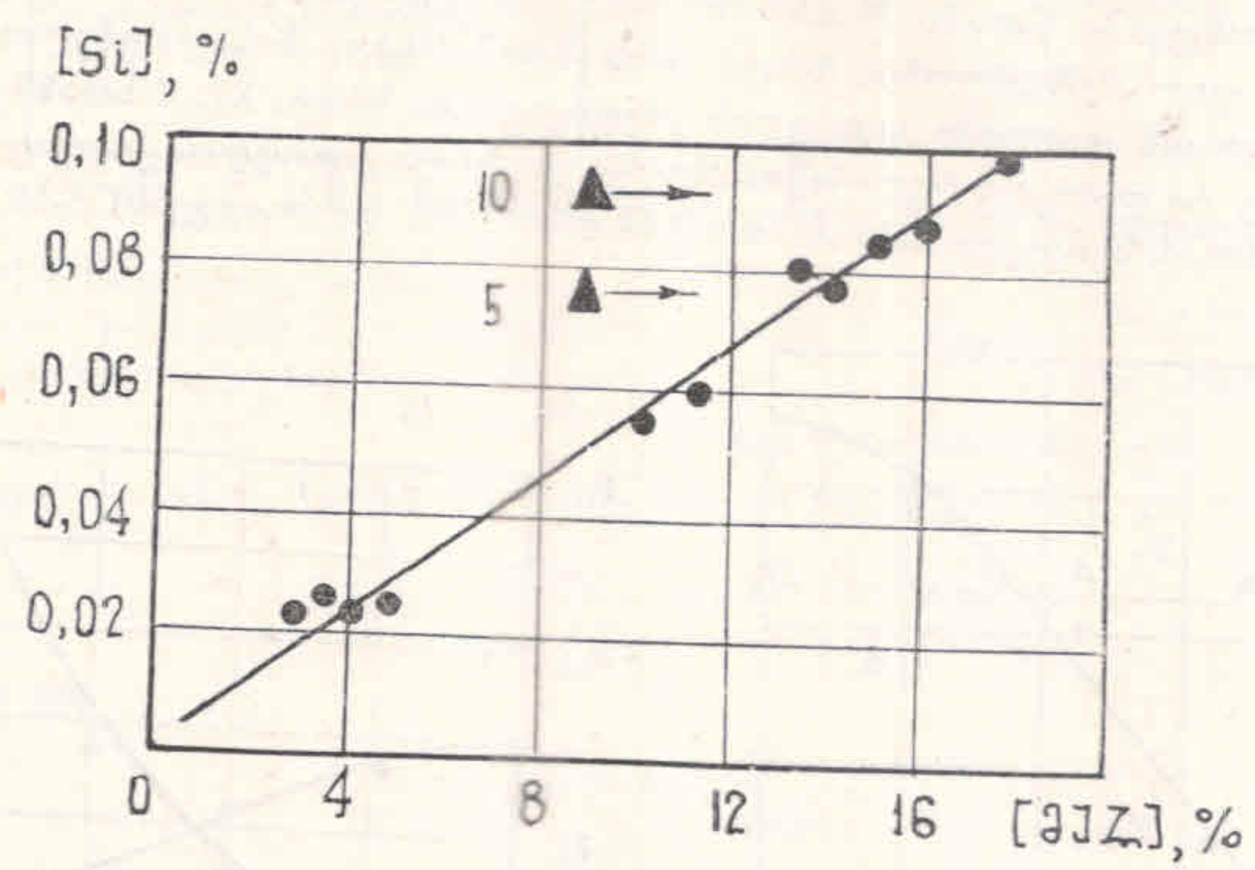
კვარცის სილის დამატებით დაფარვაში $SiO_2$-ის შემცველობა იყო პრაქტიკულად მუდმივი (~45%) და წიდის ფუძიანობა შეადგენდა $CaO/SiO_2 \approx 1$. ყოველივე ეს განაპირობებდა ნაკერში Si მუდმივ რაოდენობას.

პრაქტიკით დადგენილია, რომ წიდის ფუძიანობის ზრდით მასში $SiO_2$-ის აქტივობა მცირდება. მაგალითად, $CaO—SiO_2$ ბინარულ სისტემაში $SiO_2$-ის ზრდით 43%-დან 5%-მდე აქტივობის კოეფიციენტი $\gamma_{Si}$ იზრდება $1,5^2 \cdot 10^{-4}$-დან $88 \cdot 10^{-4}$-მდე, ე. ი. წიდის ფუძიანობის ზრდამ უნდა გამოიწვიოს $L'_{Si}$ ზრდა [Si] ნაკერში შემცველობის შემცირება შემდეგი რეაქციით

$$[Si] + 2(FeO) \rightleftarrows (SiO_2) + 2[Fe].$$

ყოველივეს კარგად ადასტურებს XI. 3 ნახაზი, სადაც ნაჩვენებია Si-ის შემცველობის დამოკიდებულება წიდის ფუძიანობაზე. მიუხედავად ამისა, წიდაში $SiO_2$-ის ზრდამ შესაბამისად უნდა გამოიწვიოს ნაკერის ლითონში სილიციუმის ზრდა და მანგანუმის შემცირება (ნახ. XI. 5). როგორც ვხედავთ, დაფარვაში მარმარილოს მაგივრად $SiO_2$-ის შემცველობის ზრდა იწვევს Si-ის მკვეთრ გადასვლას ლითონში და Mn-ის დაჟანგვის ხარისხის შემცირებას. ეს უკანასკნელი დამჟანგავი მარმარილოს შემცირების შედეგია.

ამა თუ იმ ელემენტის ლითონში გადასვლის პროცესში დიდ როლს ასრულებს თხევადი წიდის ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.




ნახ. XI.6. შენადნობ ლითონში ჟანგბადის შემცველობის დამოკიდებულება ელექტროდის დაფარვაში მარმარილოს შემცველობაზე.

ფოლადების შედუღების დროს ჰემატიტი ძლიერი დამჟანგველი შემადგენელია, ნიკელის შენადნობისათვის ასეთ როლს თამაშობს ჟანგი. თუ შევადარებთ ნიკელის ჟანგისა და მარმარილოს დაჟანგვის უნარიანობას, დავინახავთ, რომ დაფარვაში მარმარილოს კონცენტრაციის ზრდით ნაკერში ჟანგბადის შემცველობა სწორხაზობრივად იზრდება (ნახ. XI.6), მარმარილოს შემცველობა კი დაფარვაში

იცვლებოდა 10%-დან 40%-მდე. იგი შეფარდებულია არა დაფარვის, არამედ ელექტროდის ლითონის მასასთან

$$[\%\ \text{მარ.}] = \frac{k_n\,(\%\ \text{მარ.})_{\text{მ. ს.}}}{1+0{,}01\,(\%\ i)}, \qquad \text{(XI.7)}$$

სადაც $(\%\ \text{მარ.})_{\text{მ. ს.}}$ არის დაფარვის მშრალ კაზმში მარმარილოს შემცველობა; $\%\text{-}i$ — თხევადი მინის შემცველობა მშრალი კაზმის მასისაგან, %.XI.6 ნახაზზე მოცემული სამკუთხედები აღნიშნული ციფრებით 5 და 10, გამოხატავენ დაფარვაში ნიკელის ჟანგის შემცველობას მარმარილოს თითქმის ერთი და იგივე რაოდენობის (~9,4%) დროს, ე. ი. ელექტროდის ლითონის მასასთან შეფარდებით ნიკელის ჟანგის შემცველობა შეადგენს, შესაბამისად, 1,89 და 3,92%-ს. როგორც ვხედავთ, $Ni_2O_3$-ის 5%-ით არსებობის შემთხვევაში შენადნობ ლითონში ჟანგბადის კონცენტრაცია ეთანადება დაფარვაში მარმარილოს ~13%-ით შემცველობას. ამგვარად, ნიკელის ჟანგბადის მიმართ მარმარილოს ეკვივალენტი შეადგენს:

$$\frac{13-9{,}4}{1{,}89} \approx 2,$$

ე. ი. ელექტროდი, რომელიც თავის დაფარვაში შეიცავს 10 % $Ni_2O_3$-ს, ჟანგვის უნარიანობით ეკვივალენტურია ელექტროდში მარმარილოს 17, 2%-ის შემცველობისა.

როგორც დავინახეთ, $CaCO_3$ (მარმარილო) და $Ni_2O_3$ დაფარვებში გვევლინება დამჟანგველ კომპონენტებად.

*УОНИ*-13 დაფარვის გაცხურებისა და დნობის დროს ძირითად პროცესს წარმოადგენს მარმარილოს დისოციაცია

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

$CO_2$ გამოყოფისთანავე უერთდება დაფარვის შედგენილობაში არსებულ ელემენტებს, მაგალითად:

$$CO_2 + Mn = CO + MnO;$$
$$2CO_2 + Si = 2CO + SiO_2;$$
$$2CO_2 + Ti = 2CO + TiO_2.$$

ყოველივე ეს, უპირველეს ყოვლისა, იწვევს ფეროშენადნობების ჟანგვას, ხოლო, მეორე მხრივ, — რკალის აირებში ნაწილობრივ აზოტის შემცველობის მკვეთრად შემცირებას.

ფლუსები და დაფარვები გადნობისთანავე მოქმედებენ გამდნარ ლითონზე. მათი კონტაქტის ხარისხი ძალზე დიდია. შემოგზნილი ელექტროდებით შედუღების შემთხვევაში გამდნარი დაფარვა ელექტროდის ბოლოზე თხევადი ლითონის წარმოქმნისთანავე მყისვე იწყებს მასთან ურთიერთქმედებას. გამდნარი დაფარვის გარკვეული ნაწილი ცალკე წვეთების სახით ჩამოიღვენთება შედუღების აბაზანაში, რომლის წინა ნაწილში ეს წვეთები ერთდება და ერევა გამდნარ ძირითად და მისართ ლითონებს. ამის შემდეგ დაფარვა—წიდა ამოტივტივდება თხევადი ლითონის აბაზანიდან და იწყებს მოძრაობას მის ზედაპირზე. მისი სიჩქარე გაცილებით აღემატება აბაზანაში თხევადი ლითონის მოძრაობის სიჩქარეს. ყოველივე

ეს გამოწვეულია წიდის მცირე ხვედრითი წონითა და აირების ნაკადის ზემოქმედებით. ამგვარად მიმდინარეობს წიდით თხევადი ლითონის ერთგვარი „გარეცხვა“.

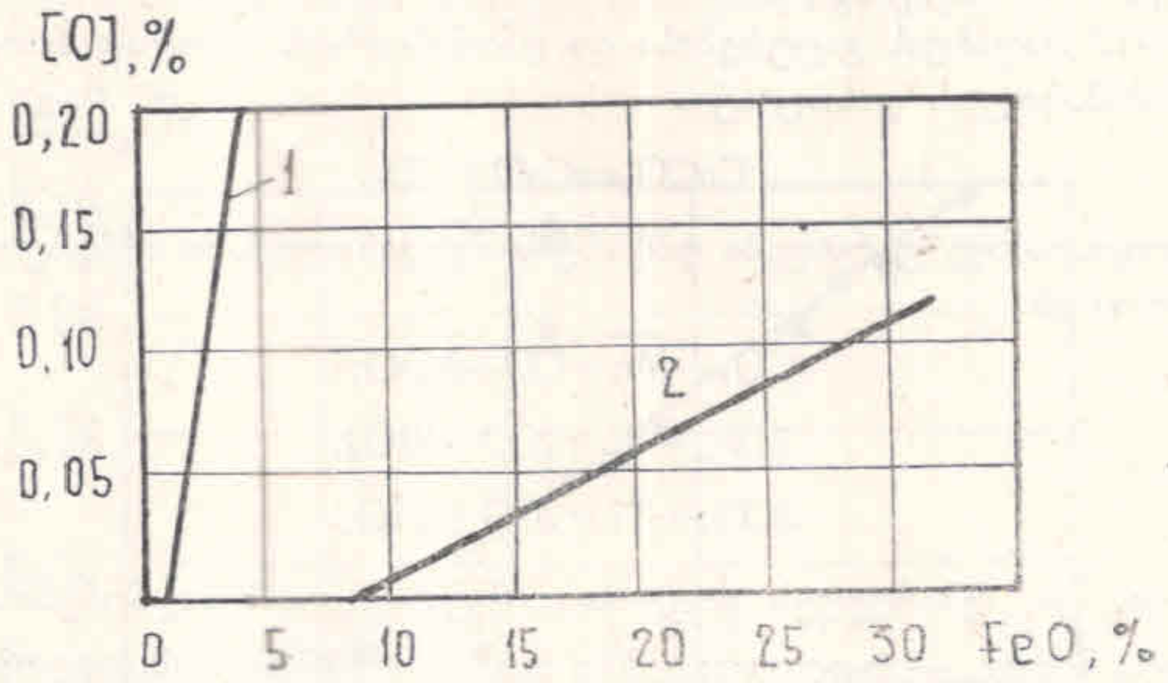
სხვა მეთოდებით შედუღების შემთხვევაშიაც ლითონისა და წიდის მოძრაობა მიმდინარეობს ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად.

თხევადი ლითონისა და წიდის კონტაქტის ხარისხი ყველა შემთხვევაში ძალზე დიდია. ურთიერთმოქმედი ლითონისა და წიდის რაოდენობა ძირითადად დამოკიდებულია შედუღების მეთოდზე, ელექტროდებისა და ფლუსების სახესა და პროცესის რეჟიმზე. ქვემოთ მოყვანილია ექსპერიმენტული მონაცემები რამდენიმე მარკის ელექტროდებით შედუღების დროს წიდისა და დადუღებული ლითონის, აგრეთვე დაფარვისა და ღეროს წონათა ფარდობების შესახებ.

| | ОММ-5 | ЦМ-6 | УОНИ-13 | ЦЩ-4 |
|---|---|---|---|---|
| დაფარვისა და ღეროს წონების ფარდობა, %-ით | 32,5 | 36 | 38 | 33,1 |
| წიდისა და დადუღებული ლითონის წონის ფარდობა %-ით | 25,2 | 23,9 | 20,8 | 27,7 |

დაბალნახშირბადიანი ფოლადების ფლუსის ავტომატური შედუღებისას წიდის წონის ფარდობა გამდნარი ლითონის (ძირითადი და ელექტროდის) წონასთან მაღალია და შეადგენს ~30—40%.

თუმცა ფლუსებისა და დაფარვების ძირითად დანიშნულებას წარმოადგენს გამდნარი ლითონის დაცვა ჰაერის ატმოსფეროსაგან, მიუხედავად ამისა, ზოგჯერ ისინი თამაშობენ დამჟანგავი ნივთიერებების როლსაც. ეს პროცესი შეიძლება მიმდინარეობდეს ლითონსა და წიდას შორის მიმოცვლითი რეაქციებით.




ნახ. XI.7. ნაკერის ლითონში ჟანგბადის შემცველობის დამოკიდებულება წიდაში FeO-ს შემცველობაზე: 1 — ელექტროდებით ЦУ-1; 2 — ელექტროდებით ЦМ-7.

შესადუღებელ დაბალნახშირბადიან ფოლადებში ჟანგბადის რაოდენობა ჩვეულებრივ შეადგენს ~0,01%, მაგრამ, რადგანაც ზოგიერთი წიდა ლითონის ჟანგეულებს შეიცავს დიდი რაოდენობით, ამიტომ შედუღების პროცესში შესაძლოა ჟანგბადის განაწილება ლითონსა და წიდას შორის და ამის საფუძველზე ლითონში ჟანგბადის მატება. მაგალითისათვის XI. 7 ნახაზზე მოცემულია ცდების შედეგები, რომლებიც ნათლად გვიჩვენებენ ЦУ-1 და ЦМ-7 ელექტროდებით დაბალნახშირბადიანი ფოლადების შედუღებისას ნაკერში ჟანგბადის ცვლილებას დამოკიდებულს დაფარვაში რკინის ჟანგის კონცენტრაციაზე. როგორც ვხედავთ, დაფარვაში FeO-ს ზრდასთან ერთად იზრდება ნაკერში ჟანგბადის შემცველობა.

განხილული ჟანგვის პროცესი შესაძლებელია იმ შემთხვევაში, როცა ლითონსა და წიდაში ჟანგბადი ერთნაირი ფორმით იმყოფება. შედუღების დროს მაღალი ტემპერატურა და კონტაქტის მაღალი ხარისხი ხელსაყრელ პირობებს ქმნიან ამ პროცესის მიმდინარეობისათვის. როგორც ვიცით, შედუღების წიდები შედგება ლითონის ჟანგეულებისაგან. ამ პირობებში თხევად ლითონსა და წიდას შორის ურთიერთქმედება გარდაუვალია. მიმდინარეობს მანგანუმის, სილიციუმისა და სხვა ჟანგეულების მიერ რკინის დაჟანგვა. ასეთი პროცესის წონასწორობის პირობები, უპირველეს ყოვლისა, დამოკიდებულია ლითონში სილიციუმის, მანგანუმისა და რკინის ქვეჟანგის შემცველობასა და წიდაში FeO, MnO-სა და SiO-ს კონცენტრაციებზე.

ამგვარად, შედუღებისას ლითონის დაჟანგვა შესაძლებელია წარმოვიდგინოთ როგორც სხვადასხვა პროცესის მიმდინარეობის შედეგი, რაც, მაგალითად, სქემატურად შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:

ა) შედუღების ზონის არასაიმედო დაცვის შედეგად ჰაერის ჟანგბადისა და თხევადი ლითონის ურთიერთქმედება

$$2[Fe]+O_2\rightarrow 2[FeO].$$

ბ) შესადუღებელ ნაწიბურებზე არსებული ჟანგეულების ფენის ურთიერთქმედება თხევად ლითონთან

$$(Fe_3O_4)+[Fe]\rightarrow 4[FeO].$$

გ) გადნობის დროს ელექტროდის ურთიერთქმედება დაფარვების კომპონენტებთან:

$$CaCO_3\rightarrow CaO+CO_2;$$
$$CO_2+Fe\rightarrow [FeO]+CO\uparrow;$$
$$MnO_2+Fe\rightarrow [FeO]+[MnO].$$

დ) ლითონ-წიდის გამყოფ ზედაპირზე ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები:

$$(MnO)+[Fe]\rightarrow [Mn]+[FeO];$$
$$(SiO_2)+2[Fe]\rightarrow [Si]+2[FeO].$$

ე) შედუღების ზონაში რთულ აირებთან ლითონის ურთიერთქმედება:

$$CO_2+[Fe]\rightarrow [FeO]+CO;$$
$$H_2O+[Fe]\rightarrow [FeO]+H_2.$$

ნაკერის ლითონში ჟანგბადის ზრდა იწვევს მისი მექანიკური თვისებების გაუარესებას.

როგორც აღვნიშნეთ, თხევადი წიდა შედგება ანიონებისა და კათიონებისაგან. ფუძეწიდების შემადგენლობაში ძირითადად შედის $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $O^{2-}$, $SiO_4^{4-}$ იონები. თხევად ლითონთან შეხების დროს წიდის ყოველი სახის იონი ისწრაფვის გადავიდეს ლითონის ფაზაში. ამ სწრაფვის ხარისხი განისაზღვრება ტემპერატურითა და ორივე ფაზის ნაწილაკების ბმის ენერგიათა სხვაობით. რადგანაც ჟანგბადის იონის ლითონთან ბმის ენერგია ძალზე დიდია, ამიტომ მისი გარკვეული ნაწილი გადავა თხევად რკინაში შემდეგი სქემით

$$O^{2-}_{(წიდა)}=O_{(ლით)}+2e. \qquad (XI.8)$$

ამის შედეგად იღვევა ორივე ფაზის ელექტრონეიტრალობა. წიდა, რომელიც კარგავს ჟანგბადის უარყოფით იონებს და განიცდის მის უკმარისობას, იმუხტება

დადებითად, ხოლო ლითონი, ჟანგბადის იონებით გამდიდრების გამო —უარყოფითად. რადგანაც გამტარებში ჭარბი მუხტები გამოიდევნებიან ზედაპირზე, ამიტომ ლითონი-წიდის გამყოფ არეში ჩნდება ორმაგი ელექტრული ფენა და წარმოიქმნება მასთან დაკავშირებული პოტენციალის ნახტომისებური ვარდნა. ორმაგი ელექტრული ფენა ხელს უშლის თხევად ლითონში ჟანგბადის ანიონების შემდგომ გადასვლას. თუ ფაზათა გამყოფი ზედაპირი არაა ძალიან დიდი, მაშინ ჭარბი მუხტების მცირე რაოდენობაც კი საკმარისია, რათა მთლიანად დამუხრუჭდეს $O^{2-}$ ანიონების გადასვლა წიდიდან თხევად ლითონში. ამისათვის აუცილებელია წიდადან $O^{2-}$ იონების პარალელურად ლითონში გადავიდეს რომელიმე ლითონის კათიონების მუხტების ეკვივალენტური რაოდენობა

$$Me^{2+}_{(\text{წიდა})} = Me_{(\text{ლით})} - 2e. \qquad (XI.9)$$

კათიონების ამგვარ გადაადგილებას ხელს უწყობს ორმაგ ელექტრულ ფენაში მუხტების განლაგებაც: წიდაში ჭარბად არსებული დადებითი იონები გამოაძევებენ კათიონებს, რომლებსაც მიიზიდავენ ლითონში ჭარბადვე არსებული უარყოფითი მუხტები, შედუღების პროცესში ასეთ კათიონებს წარმოადგენენ რკინის $Fe^{2+}$ იონები, რომლებიც თან ახლავს $O^{2-}$-ის ანიონების გადასვლას

$$Fe^{2+} = Fe - 2e. \qquad (XI.10)$$

კალციუმისა და მაგნიუმის ადგილი ძაბვის რიგში განაპირობებს იმას, რომ ისინი ლითონის შემადგენლობაში ყოფნის დროს გამოდევნიან წიდიდან რკინის იონებს, რომელთა ადგილს მთლიანად თვითონ იკავებენ

$$Ca + Fe^{2+} \rightarrow Fe + Ca^{2+}. \qquad (XI.11)$$

ამგვარად, წიდიდან ლითონში რკინისა და ჟანგბადის იონების გადასვლა ხორციელდება შემდეგი სქემით

$$Fe^{2+} + O^{2-} \rightarrow Fe + O. \qquad (XI.12)$$

არ შეიძლება ვიფიქროთ, რომ ამ შემთხვევაში ჭრება ორმაგი ელექტრული ფენა და ძაბვა მკვეთრად ვარდება. ფაქტიურად ეს არც მოხდება, რადგანაც ლითონში გადასვლის მიდრეკილება $O^{2-}$ და $Fe^{2+}$ იონებს ერთმანეთისაგან განსხვავებული აქვთ. თუ ეს მიდრეკილება $O^{2-}$ იონებს მეტი აღმოაჩნდათ, ვიდრე $Fe^{2+}$, მაშინ ლითონის ზედაპირზე (დადებით წიდაზე) წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული ფენა უარყოფითი მუხტით, რომელიც ამუხრუჭებს $O^{2-}$ იონების გადასვლას და აიოლებს $Fe^{2+}$ გადაადგილებას. პირიქით, თუ $O^{2-}$ იონებს გააჩნიათ გადასვლის ნაკლები მიდრეკილება, ვიდრე $Fe^{2+}$ იონებს, მაშინ ორმაგ ფენაზე მუხტების ნიშანი შეიცვლება — ლითონში გვექნება კათიონების სიჭარბე, ხოლო წიდაში — ანიონებისა, რაც აგრეთვე ათანაბრებს ორივე სახის იონების გადასვლის სიჩქარეს.

ყოველივე ზემოთქმულიდან ნათელია, რომ წიდის თერმოდინამიკური ჟანგვითი უნარიანობა არ შეიძლება განისაზღვროს მასში არსებული მხოლოდ ჟანგბადის ყველა ანიონის კონცენტრაციით, იგი დამოკიდებულია აგრეთვე წიდაში შემავალი $Fe^{2+}$ კათიონების კონცენტრაციაზეც.

ამგვარად, წიდის ჟანგვითი უნარიანობა დამოკიდებულია მასში არა მხოლოდ FeO-ს შემცველობაზე (როგორც ეს გამომდინარეობს მოლეკულური თეორიიდან), არამედ ჟანგბადის ყველა იონის კონცენტრაციებისა და რკინის იონების კონცენტრაციებზე. სხვანაირად, წიდის თერმოდინამიკური ჟანგვითი უნარიანობა უნდა განისაზღვროს არა FeO-ს მოლური წილებით ($N_{FeO}$), არამედ რკინისა და ჟანგბადის იონური წილების ნამრავლით, ე. ი. $N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}$.

განვიხილოთ, თუ რატომ ეცემა დაბლა წიდის ჟანგვითი უნარიანობა FeO-ს ერთსა და იმავე კონცენტრაციაზე $SiO_2$-ის დამატებით.

თუ დავუშვებთ, რომ წიდა შედგება ძირითადად ფუძე ჟანგეულებისაგან (როგორიც არის CaO, MgO, FeO და სხვ.) და არ შეიცავს $SiO_2$ და სხვა რომელიმე მჟავე ან ამფოტერულ ჟანგეულს, მაშინ მასში ჟანგბადის იონების კონცენტრაცია პრაქტიკულად უცვლელი იქნება იმისაგან დამოუკიდებლად, რა სიძლიერით იცვლება ამა თუ იმ კომპონენტის შემცველობა. $O^{2-}$-ის ანიონების გადასვლის ხარისხი ამ შემთხვევაში უნდა განისაზღვრებოდეს წიდაში $Fe^{2+}$-ის იონების კონცენტრაციით, მაგრამ $O^{2-}$ ანიონების გადასვლა დამოკიდებულია, აგრეთვე, წიდაში სხვა კათიონების არსებობასა და კონცენტრაციაზეც, რომლებიც სხვადასხვა ენერგიით იკავებენ $O^{2-}$ იონებს წიდაში.

$SiO_2$-ის დამატება აძლიერებს ჟანგბადის იონების წიდასთან კავშირს, რის შედეგადაც წიდაში FeO-ს მუდმივი შემცველობის დროს $SiO_2$-ის დამატება ამცირებს $O^{2-}$-ის ანიონების ლითონში გადასვლისაკენ მისწრაფებას. ყოველივე ეს დაკავშირებულია წიდაში მდგრადი სილიციუმ-ჟანგბადოვანი ანიონების წარმოქმნასთან, რის შედეგადაც $O^{2-}$-ის კონცენტრაცია მცირდება. შეიძლება ვიფიქროთ, რომ ფუძე წიდებში $SiO_2$-ის დამატებით წარმოიქმნებიან $SiO_4^{4-}$ მსხვილი კომპლექსური ანიონები

$$SiO_2 + 2O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-}, \qquad (XI.13)$$

ან ზოგადად — $Si_xO_y^{z-}$ ტიპის იონები

$$xSiO_2 + (y-2x)\,O^{2-} \rightarrow Si_xO_y^{z-}. \qquad (XI.14)$$

ამგვარად, წიდის ჟანგვითი უნარიანობის დაბლა დაწევა, მასში $SiO_2$-ის ზრდით, აიხსნება ჟანგბადის ანიონების აქტივობის შემცირებით. ანალოგიურად მოქმედებენ შემდეგი მჟავე ჟანგეულებიც: $P_2O_5$, $TiO_2$ და სხვა, აგრეთვე $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$ და სხვა მსგავსი ჟანგეულები.

საილუსტრაციოდ განვიხილოთ შედუღებისას მიმდინარე ჟანგვითი პროცესები. მაგალითად, Si, C და P-ს მოცილება თხევადი ლითონის აბაზანიდან დამოკიდებული იქნება წიდაში არა მხოლოდ ჟანგბადის ანიონების კონცენტრაციაზე, არამედ მასში რკინის კათიონების შემცველობაზედაც. მართლაც, ყველა შემთხვევაში, ერთი მხრივ, თხევადი ლითონი იღებს ჭარბ უარყოფით მუხტებს შემდეგი სქემით:

$$C + O^{2-} \rightleftarrows CO\uparrow + 2e, \qquad (XI.15)$$

$$Si + 4O^{2-} \rightleftarrows SiO_4^{4-} + 4e, \qquad (XI.16)$$

$$P + 4O^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + 5e. \qquad (XI.17)$$

ამიტომ, ამ პროცესების საგრძნობი მაკროსკოპული მიმდინარეობისათვის აუცილებელია $Fe^{2+}$-ის კათიონების მაკომპენსირებელი ერთდროული გადასვლა წიდიდან ლითონში.

ამგვარად, ერთი ფუძე ჟანგეულის მეორეთი შეცვლა იწვევს ჟანგბადის ანიონის წიდასთან კავშირის ენერგიისა და კომპლექსური ანიონების მდგრადობის ცვლილებას. შესაბამისად, $Fe^{2+}$-ის კათიონების კონცენტრაციის შემცირება წიდაში გამოიწვევს ჟანგვითი რეაქციების შემცირებას.

როგორც ვხედავთ, წიდის თვისება — გადასცეს ლითონს ჟანგბადის გარკვეული რაოდენობა — არის წ ი დ ი ს ჟ ა ნ გ ვ ი თ ი უ ნ ა რ ი ა ნ ო ბ ა, რო-

მელიც ემყარება მოცემულ წიდასთან კონტაქტში მყოფ ლითონში ჟანგბადის წონასწორულ კონცენტრაციას. წიდის ჟანგვითი უნარიანობის სიდიდე შესაძლებელია ვიპოვოთ ჟანგბადის ლითონსა და წიდაში განაწილების განტოლებით

$$K_0 = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[O]}}. \qquad (XI.18)$$

ლითონში ჟანგბადის შემცველობა დიდი არ არის, ამიტომ შედარებისათვის შეგვიძლია ავიღოთ ისეთი ხსნარები, რომლებიც ექვემდებარებიან ჰენრის კანონს, ე. ი. $a_{[O]} = f_0[O]$, სადაც $[O] \approx a_{[O]}$ და $f_0 \approx 1$.

სისტემის წონასწორობის მდგომარეობის შემთხვევაში $[O]$ წარმოადგენს წიდის ჟანგვის უნარიანობას $[O]_წ$, ე. ი. $a_{[O]} = [O] = [O]_წ$.

თუ წიდაში, გარდა FeO-სა, შედის სხვა კომპონენტებიც, მაშინ $a_{(FeO)} = \gamma_{(FeO)} \cdot (FeO)$, სადაც $\gamma_{FeO}$ აქტივობის კოეფიციენტია. ყოველივე აქედან (XI.18) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს

$$K_0 = \frac{\gamma_{FeO} \cdot (FeO)}{[O]_წ}. \qquad (XI.19)$$

$K_0$-ს სიდიდე ოლად მოინახება გამდნარ რკინაში ჟანგბადის ხსნადობის ტემპერატურული დამოკიდებულებით $[O]_{მაქს}$. სუფთა რკინის ქვეჟანგისაგან შემდგარი წიდის წონასწორობისას თხევად ლითონთან სხვადასხვა ტემპერატურაზე $a_{FeO} = 1$ და წიდის ჟანგვითი უნარიანობა $[O]_წ$ აღწევს დიდ მნიშვნელობას და აღებულ ტემპერატურაზე უტოლდება რკინაში ჟანგბადის მაქსიმალურ წონასწორობას $[O]_{მაქს}$. ამგვარად, გვექნება

$$K_0 = \frac{a_{FeO}}{[O]_წ} = \frac{1}{[O]_{მაქს}}, \qquad (XI.20)$$

ე. ი. ჟანგბადის განაწილების მუდმივა ტოლია რკინაში ჟანგბადის ხსნადობის შებრუნებული სიდიდისა, რომელიც ნებისმიერი ტემპერატურისათვის გამოიანგარიშება შემდეგი განტოლებით

$$\lg [\%O]_{მაქს} = -\frac{6320}{T} + 2{,}734. \qquad (XI.21)$$

(XI.20) განტოლებიდან

$$[O]_წ = [O]_{მაქს} \cdot a_{FeO} = [O]_{მაქს} \cdot \gamma_{FeO} \cdot (FeO). \qquad (XI.22)$$

ამგვარად, მოცემულ ტემპერატურაზე ($[O]_{მაქს} = \text{const}$) წიდის ჟანგვის უნარიანობა პირდაპირპროპორციულია მასში რკინის ქვეჟანგის აქტივობისა ($a_{FeO}$). $a_{FeO}$ და მასთან ერთად $[O]_წ$ დამოკიდებულია წიდის შედგენილობაზე, კერძოდ მის ფუძიანობაზე ($CaO/SiO_2$). თუ წიდაში არ არის $Fe^{2+}$-ის იონები, მაშინ ლითონში ჟანგბადის გადასვლა (ე. ი. წიდის ჟანგვის უნარიანობა) საგრძნობლად ეცემა.

ჟანგბადის თანმხლებ კათიონებად შესაძლებელია იყოს $Mn^{2+}$-ის იონები.

## § XI.3. შედუღების პროცესში მიმდინარე ძირითადი რეაქციები

სილიციუმის ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები. სილიციუმი მყარ წიდაში იმყოფება $SiO_2$-ის სახით. მისი აღდგენა შეიძლება რკინით, და შედარებით ნაკლებ—Ni, Mn და სხვა ელემენტებით.

მარცხნიდან მარჯვნივ. ამასთან, შედუღების აბაზანა ერთდროულად მდიდრდება სილიციუმითა და ჟანგბადით, თუ დავუშვებთ, რომ Si-ის და $O_2$-ის კონცენტრაცია აბაზანის ყველაზე გახურებულ ნაწილში შეადგენს [Si]=0,3% და [O]=0,2%, მაშინ მათი რეალური კონცენტრაციების ნამრავლი $[O]^2 \cdot [Si] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ რაც მიახლოებით უთანაბრდება წონასწორობის მუდმივას 2000°C-ზე ტემპერატურის შემდგომი შემცირებით. Si და $O_2$-ის კონცენტრაციები აღემატებიან წონასწორულს და იწყება Si დაჟანგვის პროცესი ლითონში გახსნილი ჟანგბადის ხარჯზე.

მიუხედავად ამისა, Si საბოლოო კონცენტრაცია ნაკერში იქნება შედარებით მეტი, ვიდრე საწყისში, რადგანაც ამ ელემენტის სრული დაჟანგვისათვის ლითონში არაა საკმარისი ჟანგბადის კონცენტრაცია. ჟანგბადი რკინის ქვეჟანგის სახით გადადის წიდაში. ლითონის გაცივებისა და კრისტალიზაციის პროცესის დიდი სიჩქარის გამო ვერ ესწრება წიდა-ლითონის სისტემაში წონასწორობის დამყარება. ჟანგბადის ნაწილი, რომელიც (XI. 23) რეაქციის პროდუქტია, იხარჯება ლითონში გახსნილი ნახშირბადის ამოწვაზე. სილიციუმის ნაწილობრივი დაჟანგვა შესაძლოა წიდაში შემავალი რკინის ქვეჟანგის ხარჯზე. ეს ფაქტი მიღებულია ექსპერიმენტების შედეგებით. მაგალითად, ნაკერის ლითონის ზედაპირის ძალზე თხელი ფენა, რომელიც უშუალოდ ესაზღვრება წიდას, შეიცავს სილიციუმისა და მანგანუმის დაბალ კონცენტრაციას (ცხრ. XI.4).

ცხრილი XI.4

**Si და Mn შემცველობა ნაკერის ზედაპირიდან სხვადასხვა სიღრმეზე დაბალნახშირბადიანი ფოლადების ფლუს АН-348А-ს ქვეშ შედუღების დროს**

| ფენის სიღრმე, მმ | შემცველობა, %-ობით | | ფენის სიღრმე, მმ | შემცველობა, %-ობით | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | Si | | Mn | Si |
| 0,003 | 0,36 | 0,08 | 0,020 | | 0,26 |
| 0,006 | 0,56 | 0,17 | 0,050 | 0,76 | 0,31 |
| 0,010 | 0,61 | 0,20 | 0,100 | | 0,33 |
| 0,015 | 0,72 | 0,23 | 1,000 | 0,77 | 0,34 |

სილიციუმის საწყისი კონცენტრაციის $[Si]_{საწ}$ დაპირისპირება ნაკერში მის შემცველობასთან გვაძლევს საშუალებას ვიმსჯელოთ სილიციუმის ჟანგვის (ან აღდგენის) პროცესზე. სილიციუმის რეაქციის წონასწორობის მუდმივას გამოსახულებიდან (XI.29) ჩანს, რომ წიდის მჟავიანობის მატებამ უნდა გამოიწვიოს შედუღების აბაზანაში Si შემცველობის გაზრდა, რომელიც აღდგენილია წიდიდან. ნახ. XI.8-ზე მოცემულია ცდების რეზულტატები, რომელიც მიღებულია დაბალნახშირბადიანი მდუღარე ფოლადების შედუღებისას სხვადასხვა სიმჟავის მქონე უმანგანუმო დაბალრკინიანი ფლუსების ქვეშ დაბალნახშირბადიანი მავთულით.

სილიციუმის აღდგენის რეაქციის მიმდინარეობას შედუღების აბაზანის რკინის ხარჯზე ამტკიცებს წიდაში FeO-ს შემცველობის საგრძნობი ზრდა საწყის რაოდენობასთან შედარებით. თუ შედუღების პროცესში აღდგებიან სილიციუმი $\Delta[Si]\%$, მანგანუმი $\Delta[Mn]\%$, მაშინ წიდის საბოლოო შედგენილობაში შეიმჩნევა რკინის ქვეჟანგის $\Delta(FeO)$-ს ზრდა, რომელიც განისაზღვრება შემდეგი განტოლებით

$$\Delta(FeO) = (\pm 1,3\Delta[Mn] + 5,1\Delta[Si])\psi, \qquad (XI.31)$$

სადაც $\psi$ ნაკერის ლითონის წონის შეფარდებაა წიდის წონასთან. მანგანუმის წინ ნიშანი მიგვითითებს აღდგენას (+) ან დაჟანგვას (—).

როგორც აღნიშნული იყო, თხევადი შედუღების აბაზანიდან სილიციუმის ჟანგვა ხდება წიდაში შემავალი (FeO)-ს ხარჯზე შემდეგი რეაქციით:

$$2(FeO)+[Si]\rightleftarrows 2[Fe]+(SiO_2);\quad \Delta H_{Si}<O. \qquad (X1.32)$$

ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი ტოლობით

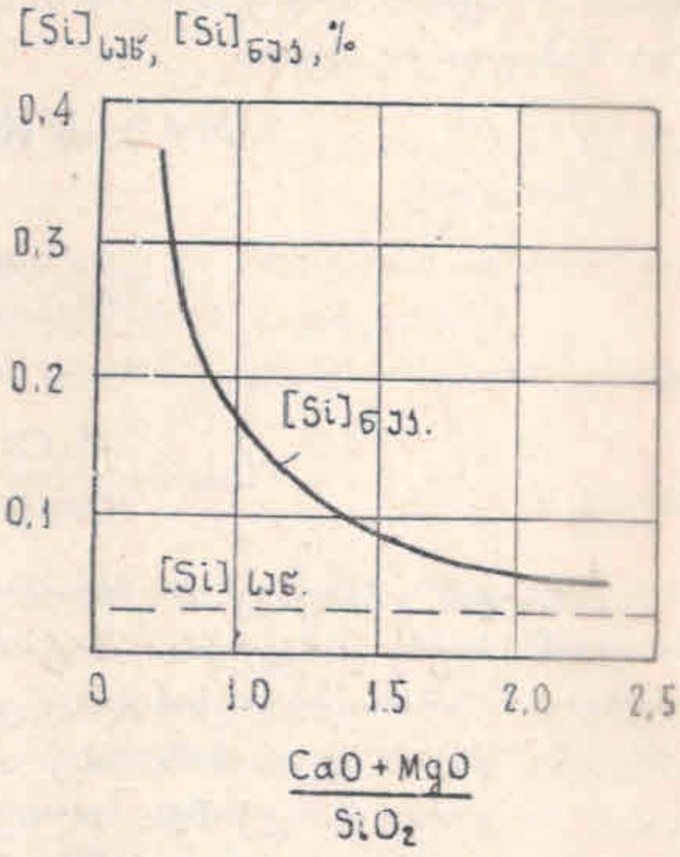
$$K_{Si}=\frac{\gamma_{SiO_2}\cdot(SiO_2)}{a^2_{FeO}\cdot f_{Si}\cdot[Si]}, \qquad (XI.33)$$

ხოლო სილიციუმის განაწილება

$$L_{Si}=\frac{(SiO_2)}{[Si]}=K_{Si}\frac{f_{Si}}{\gamma_{SiO_2}}\cdot a^2_{FeO}. \qquad (XI.34)$$

გამოვარკვიოთ განაწილების კოეფიციენტის დამოკიდებულება წიდის შედგენილობასა და ტემპერატურასთან.

სილიციუმის ორჟანგი მჟავე ჟანგეულია; მჟავე წიდიდან ფუძეზე გადასვლის შემთხვევაში მისი ბმის მდგრადობა იზრდება და აქტივობის კოეფიციენტი $\gamma_{SiO_2}$ მცირდება. ამასთან ერთად, იზრდება წიდის ჟანგვის უნარიანობა (ან $a_{FeO}$). ამგვარად, წიდის ფუძიანობის ზრდა იწვევს $L_{Si}$ ზრდას და, პირიქით, ამის შედეგად ფუძე-პროცესებში სილიციუმი იჟანგება გაცილებით სრულად, ვიდრე მჟავაში.




ნახ. XI.8. ნაკერში სილიციუმის შემცველობის დამოკიდებულება მჟავიანობაზე.

როგორც წონასწორობის მუდმივაზე, ასევე განაწილების კოეფიციენტზე დიდ გავლენას ახდენს ტემპერატურა, რომელიც განისაზღვრება რეაქციის თბური ეფექტის ნიშნითა და სიდიდით.

მყარი ნივთიერებების სტანდარტული თბური ეფექტი გამოიანგარიშება ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების ზოგადი სქემით.

$$\begin{array}{l}[Si]+[O_2]=(SiO_2)\\ -2[Fe]+[O_2]=2(FeO)\end{array}$$
$$2(FeO)+[Si]=(SiO_2)+2[Fe] \qquad (XI.35)$$

ჰესის კანონის თანახმად,

$$\Delta H^\circ_{298(Si)}=-208\,510-(-129000)=-79\,510 \text{ კალ.}$$

ნადნობებში $\Delta H^\circ_{Si}$-ის სიდიდეს ვიპოვით რეაქციის წონასწორობის მუდმივას დამოკიდებულებით ტემპერატურაზე. მაგალითად, ს. როსტოვცევმა მიიღო დამოკიდებულება

$$\lg K=-\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4{,}576\,T}+\frac{\Delta S^\circ}{4{,}576}=\frac{20400}{T}+4{,}057, \qquad (XI.36)$$

სადაც

$$\Delta H^\circ_{Si}=-4{,}576\cdot 20\,400\approx -9\,3000 \text{ კალ.}$$

ამგვარად, თხევად ფაზებში Si-ის ჟანგვას თან ახლავს მეტი სითბოს გამოყოფა, ვიდრე რეაქციებს მყარი ნივთიერებების მონაწილეობით.

ლე შატელიეს პრინციპის მიხედვით, ტემპერატურის ზრდით წონასწორობის მუდმივა $K_{Si}$ და მასთან $L_{Si}$ მნიშვნელობანი მცირდებიან. თუ სისტემა იმყოფება წონასწორობაში, მაშინ გახურება იწვევს წიდიდან სილიციუმის გადასვლას ლითონში.

მანგანუმის ქანგვა-აღდგენითი პროცესები. მანგანუმი, რომელიც წიდაში იმყოფება მანგანუმის ქვეჟანგის სახით (MnO), შედუღების პროცესში აღდგება რკინით (უფრო ნაკლებად ნიკელით Ni ან სპილენძით Cu) შემდეგი რეაქციით:

$$(MnO)+[Fe]\rightleftarrows[Mn]+(FeO), \qquad (XI.37)$$

რომლისთვისაც

$$K_{Mn}=\frac{a_{FeO}\cdot f_{Mn}\cdot[Mn]}{\gamma_{MnO}\cdot(MnO)} \qquad (XI.38)$$

და

$$L_{Mn}=\frac{(MnO)}{[Mn]}=K_{Mn}\cdot f_{Mn}\frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{MnO}}(FeO). \qquad (XI.39)$$

$SiO_2$-გან განსხვავებით, მანგანუმის ქვეჟანგი (MnO), როგორც (FeO), წარმოადგენს ფუძე ჟანგეულს. ამიტომ წიდის შედგენილობის ცვლილება იწვევს აქტივობის კოეფიციენტების $\gamma_{FeO}$ ცვლილებას ერთი მიმართულებით. ამ შემთხვევაში წიდის ფუძიანობა ისე არ მოქმედებს განაწილების კოეფიციენტზე ($L_{Mn}$), როგორც ეს გვქონდა სილიციუმის შემთხვევაში.

ცნობილია, რომ ლითონში MnO პრაქტიკულად არ იხსნება. ის ფაქტი, რომ მას გააჩნია უნარი, მოგვცეს FeO-სთან ადვილდნობადი ნაერთი, რომელიც გამოიყოფა ხსნარიდან წიდის ფაზის სახით, საშუალებას გვაძლევს დავწეროთ ლითონში გახსნილი რკინის ქვეჟანგით მანგანუმის ჟანგვის რეაქცია

$$[Mn]+[FeO]\rightleftarrows(mMnO\cdot nFeO)+[Fe]. \qquad (XI.40)$$

ცნობილია, რომ წიდაში $SiO_2$-ის კონცენტრაციის ზრდით იზრდება $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$ ფარდობა (XI.37-ის შებრუნებული რეაქციის შემთხვევაში, ე. ი. მანგანუმის ჟანგვის შემთხვევაში).

ა. დ. კრამაროვმა მრავალი ექსპერიმენტის საფუძველზე მოგვცა მანგანუმის წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულებანი:

მჟავე წიდებისათვის

$$\lg K_{Mn}=\lg\frac{[\%\,Mn]\,(\%\,FeO)}{(\%\,MnO)}=-\frac{5550}{T}+1{,}865; \qquad (XI.41)$$

ფუძე წიდებისათვის

$$\lg K_{Mn}=\lg\frac{[\%\,Mn]\,(\%\,FeO)}{(\%\,MnO)}=-\frac{5550}{T}+2{,}338. \qquad (XI.42)$$

მანგანუმის ჟანგვა მიმდინარეობს სითბოს გამოყოფით; სილიციუმის მსგავსად, ტემპერატურის ზრდით $K_{Mn}$ და $L_{Mn}$-ის მნიშვნელობანი მცირდებიან. წიდაში FeO-სა და MnO-ს კონცენტრაციების ფარდობაზე დამოკიდებულებით წონასწორობის მუდმივა შესაძლოა გადაიხაროს ნებისმიერ მხარეს. (XI.37) რეაქციისათვის ლითონში მანგანუმის შემცველობა განისაზღვრება შემდეგი ტოლობით

$$[\%\,Mn]=K_{Mn}\frac{(\%\,MnO)}{(\%\,FeO)}. \qquad (XI.42)$$

ამ გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ წიდაში MnO-ს ზრდა და FeO-ს შემცირება იწვევს ლითონში მანგანუმის კონცენტრაციის ზრდას. ეს მოვლენა გაითვალისწინება შედუღების ფლუსების რეცეპტების შედგენის დროს (მაგალითად, ფლუსების АН-348А, ОСЦ-45 და სხვა).

ტემპერატურის ზრდით ნაკერის ლითონში მანგანუმის შემცველობა მატულობს, რადგანაც

$$\frac{d \ln K_{Mn}}{dT} > 0 \text{ და } \Delta H > 0. \qquad \text{(XI.43)}$$

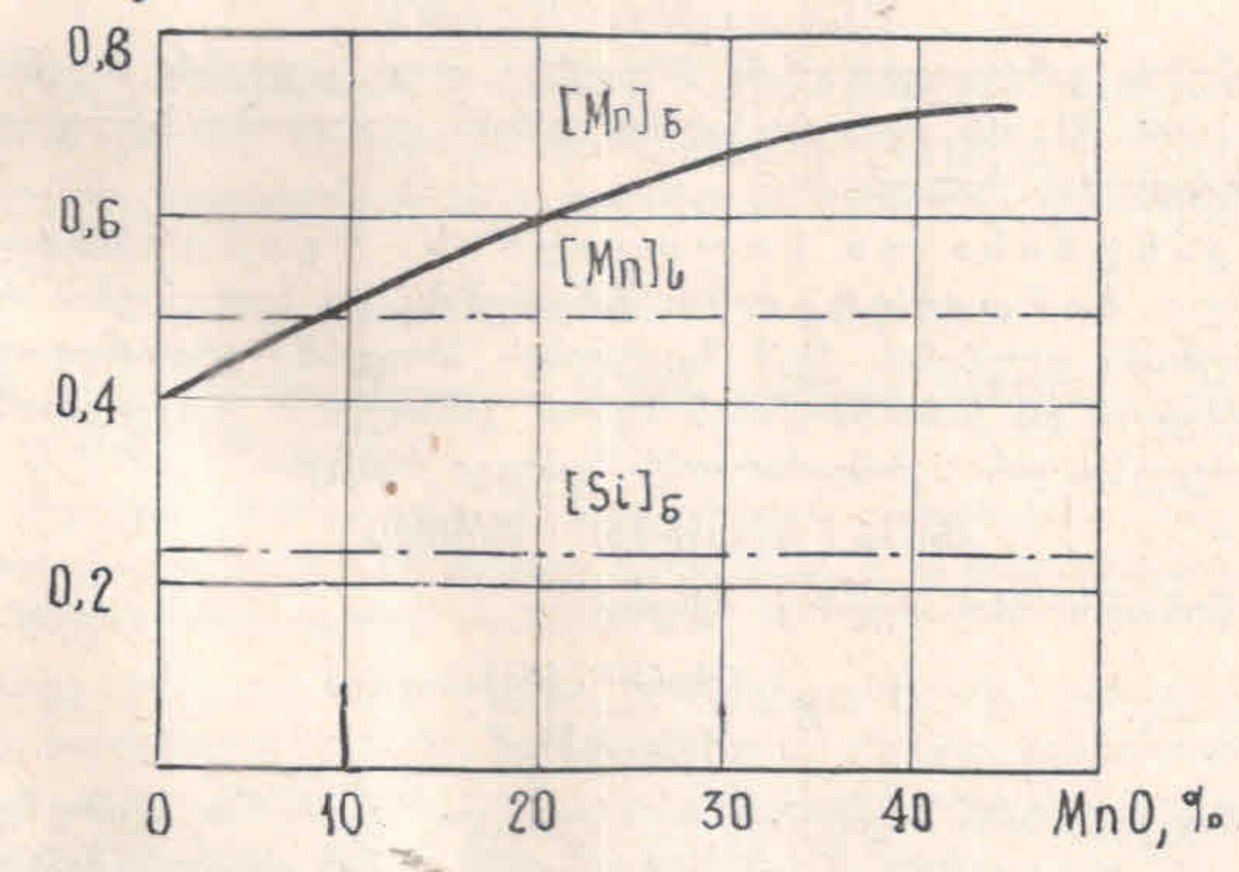
ამის შედეგად შედუღების მაღალტემპერატურულ პროცესში ადგილი ექნება წიდიდან ნაკერის ლითონში მანგანუმის საგრძნობ გადასვლას.

მანგანუმის იონები წიდის მოცულობიდან გადაინაცვლებენ თხევადი ლითონის ზედაპირისაკენ და შედიან რეაქციაში

$$Mn^{2+} + Fe^{\circ} \rightarrow [Mn^{\circ}] + Fe^{2+}. \qquad \text{(XI.44)}$$

მანგანუმი რომ გამოიყოს თავისუფალი ფაზის სახით, მაშინ რეაქცია წარიმართება მხოლოდ მანგანუმის დაჟანგვისა და რკინის აღდგენის მიმართულებით. სინამდვილეში მანგანუმი გამოყოფისთანავე გადადის რკინის ხსნარში, სადაც მისი აქტივობა მცირდება. ამიტომ რკინაში მანგანუმის გარკვეული რაოდენობით გადასვლით მისი აქტივობა რკინის აქტივობის ტოლი ხდება.

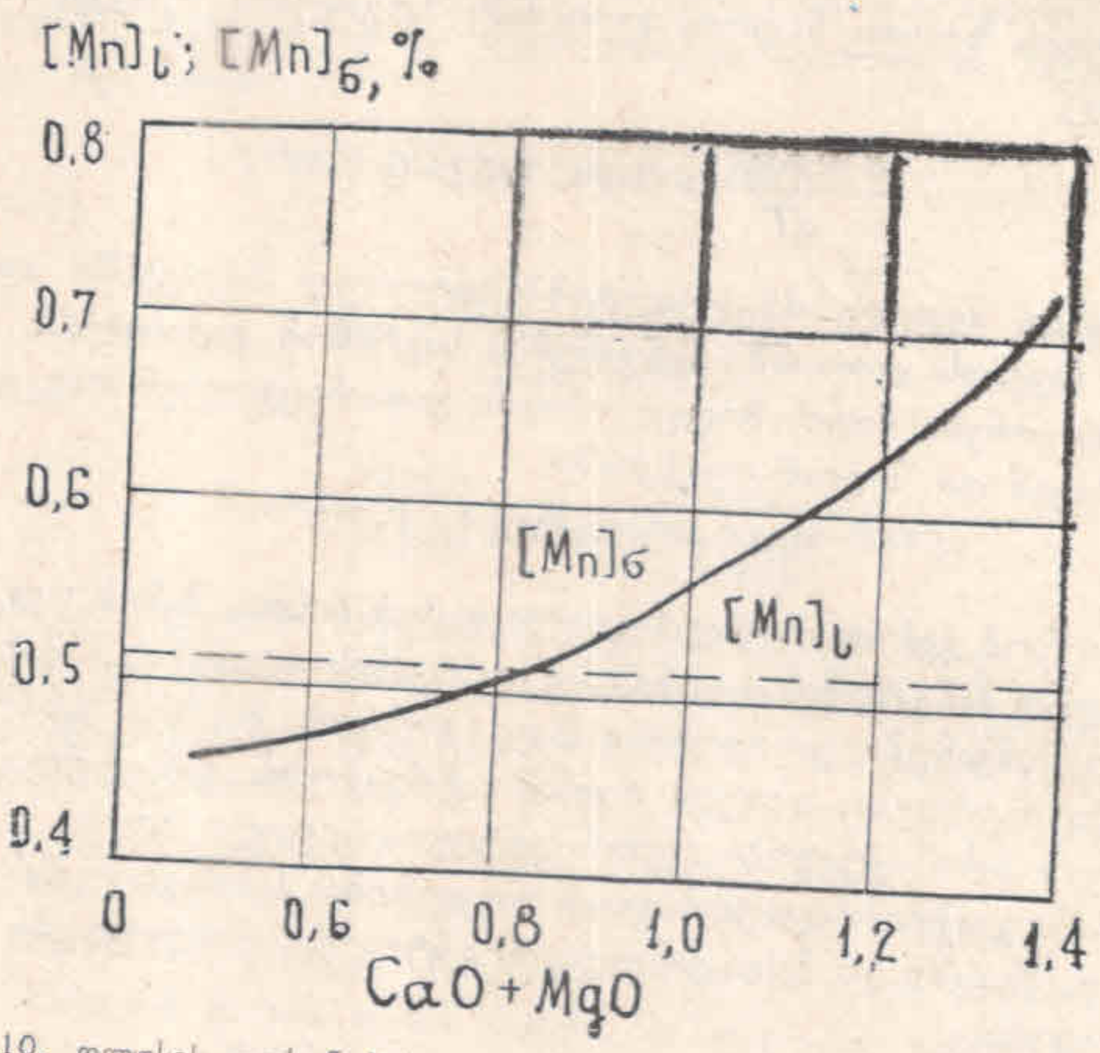
თუ რკინაში გვაქვს მანგანუმის დიდი რაოდენობა, მაშინ ეს უკანასკნელი იჟანგება, გადადის წიდაში და მისი ჟანგეულის აქტივობა უახლოვდება სუფთა მანგანუმის აქტივობას.




ნახ. XI. 9. ნაკერის ლითონში Mn-ის შემცველობა ფლუსში MnO-ს კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით მუდმივი ფუძიანობის პირობებში.

XI.9 ნახაზზე ნაჩვენებია დაბალნახშირბადიანი ფოლადის შენადნობ ნაკერში მანგანუმის შემცველობის ცვლილება ფლუსში MnO-ს კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით (მუდმივი ფუძიანობის პირობებში). როგორც ამ ნახაზიდან ჩანს,

ფლუსებში MnO-ს მცირე კონცენტრაციის შემთხვევაში ადგილი აქვს ლითონიდან მანგანუმის დაჟანგვას, ხოლო დიდი კონცენტრაციის დროს — მის აღდგენას. ფლუსები, რომლებიც მიახლოებით 10% MnO-ს შეიცავენ, პასიურები არიან მანგანუმის ჟანგვა-აღდგენის მიმართ.




ნახ. XI.10. ფლუსის ფუძიანობის გავლენა ნაკერის ლითონში Mn-ის შემცველობაზე (MnO-ს მუმივი რაოდენობისას).

მანგანუმის ჟანგვა-აღდგენის პროცესზე დიდ გავლენას ახდენს წიდის ფუძიანობა (ნახ. XI. 10). როგორც ნახაზიდან ჩანს, ფუძიანობის ზრდით დიდდება ნაკერში მანგანუმის რაოდენობა.

მ ა ნ გ ა ნ უ მ ი ს ა და ს ი ლ ი ც ი უ მ ი ს რ ე ა ქ ც ი ე ბ ი ს ე რ თ დ რ ო უ ლ ი მ ი მ დ ი ნ ა რ ე ო ბ ა. მანგანუმისა და სილიციუმის რეაქციები მანგანუმიანი ფლუსების ქვეშ შედუღების პროცესში ერთმანეთთან არიან დაკავშირებულნი და მიმდინარეობენ ზემოთ განხილული რეაქციებით. გარდა ამისა, შედუღების დროს მიმდინარეობს შემდეგი რეაქცია

$$(SiO_2)+2[Mn]\rightleftarrows[Si]+2(MnO),$$

რომლის წონასწორობის მუდმივა იქნება

$$K=\frac{(MnO)^2\cdot[Si]}{(SiO_2)\cdot[Mn]^2}. \qquad (XI.45)$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ რეაქცია შედარებით მცირე გავლენას ახდენს წიდაში MnO და $SiO_2$-ის კონცენტრაციებზე, მაშინ არსებობს მიახლოებითი ტენდენცია თხევად ლითონში Si და Mn შემცველობის გარკვეული ფარდობის დამყარებისა, რომელიც გამოისახება შემდეგი ტოლობით

$$[Si]=a[Mn]^2, \qquad (XI.46)$$

სადაც $a$ წიდის შედგენილობის განმსაზღვრელი კოეფიციენტია.

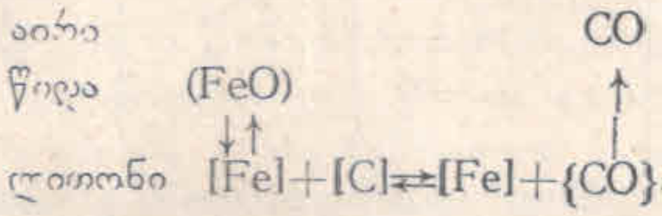
მანგანუმიანი სილიკატური ფლუსებისათვის (XI.46) ტოლობიდან გამომდინარეობს შემდეგი: შედუღებას აბაზანაში, სადაც სილიციუმის საწყისი შემცველობა მუდმივია, მანგანუმის ზრდა დასაწყისში იწვევს Mn აღდგენის პროცესის ჩახშობას, ხოლო შემდგომ — მის ჟანგვას.

იმ შემთხვევაში, თუ შედუღებას ვაწარმოებთ უმანგანუმო მჟავე ფლუსის ქვეშ, მიმდინარეობს მანგანუმის ჟანგვა აღნიშნული რეაქციით.

დადგენილია, რომ სილიციუმისა და მანგანუმის რეაქციების მსვლელობა ფლუსის ქვეშ შედუღების დროს გარკვეულადაა დამოკიდებული რკალის ძაბვაზე: დიდი ძაბვის შედეგად ფლუსი ჭარბი რაოდენობით დნება, რაც აძლიერებს წიდასა და თხევად ლითონს შორის ურთიერთქმედებას და აღნიშნული რეაქციების ინტენსიურ მიმდინარეობას.

ნ ა ხ შ ი რ ბ ა დ ი ს რ ე ა ქ ც ი ა. ნაკერში ნახშირბადის შემცველობაზე წიდა გავლენას ახდენს მხოლოდ თავისი ჟანგვითი უნარიანობით ან რკინის ქვეჟანგის შემცველობით. ნახშირჟანგის აქროლადობის გამო ნახშირბადი წიდაში ან მცირე რაოდენობითაა, ან სრულიად არ რჩება.

ლითონში ნახშირბადის ჟანგვა შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:




თანამედროვე შეხედულებით, ნახშირბადის ჟანგვის პროცესი შედგება სამი ერთდროულად მიმდინარე რეაქციისაგან:

$$\begin{aligned} &(FeO)\rightarrow[Fe] && (ა)\\ &[FeO]+C\rightarrow[Fe]+[CO] && (ბ)\\ &[CO]\longrightarrow\{CO\} && (გ)\\ \hline &(FeO)+[C]\rightarrow[Fe]+\{CO\}. && (XI.47) \end{aligned}$$

(ა) რეაქცია — წიდიდან ლითონში FeO-ს დიფუზია — წარმოადგენს განაწილების კანონის შედეგს. ექსპერიმენტულად დადგენილია ტემპერატურაზე განაწილების კოეფიციენტის დამოკიდებულება, რომელიც გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$L_{FeO}=0{,}588\cdot 10^{-4}t\,^{\circ}C-0{,}0793. \qquad (XI.48)$$

(ბ) რეაქცია ჰომოგენურია — ასახავს ლითონის ხსნარში მყოფი *C*-სა და FeO-ს ურთიერთქმედებას.

გ) რეაქცია წარმოადგენს CO-ს გამოყოფას ლითონიდან აიროვან ფაზაში. დადგენილია, რომ [CO] სიდიდე ძალზე მცირეა და მისი ხსნადობა ლითონში 1 ატმ წნევის დროს უდრის ~0,0028%.

სამივე რეაქცია მიმდინარეობს თანამიმდევრულად, გარკვეულ დროში. ამჟამად დადგენილია აგრეთვე, რომ მხოლოდ (ბ) რეაქცია მიმდინარეობს ძალზე სწრაფად. უნდა აღინიშნოს, რომ ყველა რეაქციისათვის შედუღების აბაზანის ტემპერატურის ზრდა იწვევს მათ ინტენსიურ სიჩქარეს.

ნახშირბადის ჟანგვას იწვევს აგრეთვე წიდაში MnO-სა და $SiO_2$-ის არსებობა. მაგალითად,

$$[C]+(MnO)\rightleftarrows\{CO\}+[Mn],$$
$$2[C]+(SiO_2)\rightleftarrows 2\{CO\}+[Si].$$

ფუძეფლუსების გამოყენების შემთხვევაში შესაძლოა ნაკერში ნახშირბადის შემცველობა დაახლოებით იგივე იყოს, რაც შედუღების აბაზანაში მისი საწყისი კონცენტრაცია, ე. ი. წარმოებს ნახშირბადის ჟანგვა (ცხ. XI.5).

ცხრილი XI.5

ნაკერში ნახშირბადის შემცველობა პასიური და აქტიური ფლუსის ქვეშ შედუღებისას

| ფლუსი | FeO, % | | ნახშირბადის საწყისი კონცენტრაცია [C]ს, % | ნაკერში ნახშირბადის შემცველობა [C]ნ; % | ნახშირბადის ამოწვა Δ[C], % | ნახშირბადის შეთვისების კოეფიციენტი, $\eta_C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ფლუსი | წიდა | | | | |
| ფუძე უმანგანუმო (ფუძიანობა $B=1,61$) | 1,29 | 1,44<br>1,30 | 0,16 | 1,15<br>0,17 | —0,01<br>+0,01 | 0,94<br>1,06 |
| მაღალმანგანუმიანი ОСЦ-45 | 0,98 | 5,68 | 0,13<br>0,14 | 0,10<br>0,09<br>0,11 | —0,03<br>—0,04<br>—0,03 | 0,77<br>0,69<br>0,78 |

ნახშირბადის ჟანგვა ინტენსიურად მიმდინარეობს დნობის ზონაში ელექტროდის ბოლოზე ლითონის წვეთის წარმოქმნისა და გადატანის დროს, რადგანაც მიმდინარეობს თხევადი ლითონის ძლიერი განჟანგვა და მასში ჟანგბადის შემცველობის მკვეთრი შემცირება.

თუ ნახშირბადის ჟანგვის რეაქცია მიმდინარეობს შედუღების აბაზანის დაკრისტალების ნაწილში, მაშინ ნაკერში ფორები წარმოიქმნება. იმავე აბაზანაში სილიციუმის დიდი კონცენტრაციის შემთხვევაში ნახშირბადის ჟანგვის რეაქცია შესაძლოა ჩახშობილ იქნეს, რითაც მიიღება მკვრივი ნაკერი.

გოგირდის რეაქცია. როგორც წესი, ფლუსები შეიცავენ გოგირდის მცირე რაოდენობას (~0,30%), რომელიც ხვდება მათში საკაზმი მასალიდან. გოგირდი მავნე მინარევია ნაკერისათვის. იგი შესაძლოა გადავიდეს ნაკერის ლითონში ფლუსებიდან და დაფარვებიდან ან პირიქით.

გოგირდის მაღალი შემცველობა ლითონში იწვევს მისი პლასტიკური თვისებების დაქვეითებას, რადგანაც გოგირდის ხსნადობა თხევად რკინაში შეზღუდულია და კრისტალიზაციის პროცესში ადვილდნობად ევტექტიკას წარმოქმნის, რომელიც განლაგდება ლითონის კრისტალებს შორის საზღვარზე. ამის შედეგად ლითონის კრისტალებს შორის კავშირი და სიმტკიცე მცირდება. ამიტომ მის მოცილებას ანუ თხევადი ლითონის რაფინირებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება შედუღების პროცესში.

ცნობილია, რომ თხევადი ლითონიდან გოგირდის მოცილება შესაძლებელია კალციუმის ჟანგით მდიდარი, მაღალფუძიანი ფლუსების გამოყენებით. ამასთან დაკავშირებით, გამოითქვა აზრი, რომ განგოგირდება ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციით

$$[FeS] + (CaO) \rightleftarrows [FeO] + (CaS), \qquad (XI.49)$$

ხოლო პროცესებს

$$[FeS] + (MnO) \rightleftarrows (FeO) + (MnS), \qquad (XI.50)$$

$$[FeS] + (MgO) \rightleftarrows (FeO) + (MgS) \qquad (XI.51)$$

ნაწერში ნახშირბადის
ნაწილში მისი საწყისი
XI.5).

ცხრილი XI.5
ლების ქვეშ

| | ნახშირბადის შეთვისების კოეფიციენტი, $\eta_C$ |
|---|---|
| | 0,94 / 1,06 |
| | 0,77<br>0,69<br>0,78 |

ზონაში ელექტრო-
დროს, რადგანაც
ში ჟანგბადის შემ-

ების აბაზანის დაკ-
ა. იმავე აბაზანაში
ის ჟანგვის რეაქ-
ური.
ები შეიცავენ გო-
ში საკმაზი მასა-
ად გადავიდეს ნა-

ლასტიკური თვისე-
ნაში შეზღუდუ-
ის წარმოქმნის,
ან. ამის შედეგად
ა. ამიტომ მის
ობა ენიჭება

ა შესაძლებელია
ებით. ამასთან
ი მიმდინარეობს

(XI.49)

(XI.50)
(XI.51)

ენიჭებათ მეორეხარისხოვანი მნიშვნელობა. (XI.49) რეაქციის პარალელურად მიმდინარეობს აგრეთვე გოგირდისა და ჟანგბადის განაწილება ლითონსა და წიდას შორის:

$$[FeS] \rightleftarrows (FeS), \qquad (XI.52)$$

$$[FeO] \rightleftarrows (FeO). \qquad (XI.53)$$

ამ რეაქციების წონასწორობის კონსტანტები და განაწილების კოეფიციენტები შესაძლოა გამოვსახოთ შემდეგი განტოლებებით:

$$K_S = \frac{a_{(CaS)} \cdot a_{(FeO)}}{a_{(CaO)} \cdot a_{(FeS)}},$$

$$L_S = \frac{p_{(FeS)}}{a_{(FeS)}}, \quad L_0 = \frac{a_{(FeO)}}{a_{(FeO)}}. \qquad (XI.55)$$

არ უნდა დავივიწყოთ, რომ აღნიშნული რეაქციები გვაძლევენ მხოლოდ სტექიომეტრიულ ფარდობით სურათს და არა მორეაგირე ნაწილაკების არსებობის ფორმას. აქასთან წარმოდგენილი წონასწორობის მუდმივა და განაწილების კოეფიციენტები ატარებენ თერმოდინამიკურ წმინდა ფორმალურ ხასიათს. გამოანგარიშებაში ამ განტოლებების გამოყენებისათვის საჭიროა ნივთიერებათა აქტივობა გამოვსახოთ კონცენტრაციებით. იონური თეორიის თვალსაზრისით, ეს რეაქციები იღებენ შემდეგ სახეს:

$$[S] + O^{2-} \rightleftarrows S^{2-} + [O], \qquad (XI.56)$$

$$[Fe] + [S] \rightleftarrows Fe^{2+} + S^{2-}, \qquad (XI.57)$$

$$[Fe] + [O] \rightleftarrows Fe^{2+} + O^{2-}. \qquad (XI.58)$$

ამ რეაქციებისათვის:

$$a_{CaS} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{S^{2-}}; \quad a_{CaO} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{O^{2-}};$$

$$a_{FeS} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{S^{2-}}; \quad a_{FeO} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}.$$

მათი განაწილების კოეფიციენტები და წონასწორობის მუდმივა გამოისახება განტოლებებით:

$$L_S = \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{S^{2-}}}{[\%S]}; \quad L_0 = \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}}{[\%O]};$$

$$K_S = \frac{a_{S^{2-}} \cdot [\%O]}{a_{O^{2-}} \cdot [\%S]}.$$

როგორც წინა თავებში იყო აღნიშნული

$$a_{S^{2-}} = \frac{n_{S^{2-}}}{\sum n_-}; \quad a_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{\sum n_-}. \qquad (XI.59)$$

ამასთან, დავუშვათ, რომ მთელი $SiO_2$ იმყოფება $SiO_4^{4-}$ ანიონის სახით და

$$n_{O^{2-}} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} - 2n_{SiO_2}. \qquad (XI.60)$$

მაშინ

$$K_S = \frac{L_S}{L_0} = \frac{n_{S^{2-}} \cdot [\%O]}{(n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} - 2n_{SiO_2}) \cdot [\%S]}. \qquad (XI.61)$$

თუ ამ განტოლებებში იონურ წილთან ერთად ჩავსვამთ აქტივობის კოეფიციენტს ($\gamma_{S^{2-}}$ და $\gamma_{O^{2-}}$), მაშინ:

$$L_S = \frac{N_{Fe^{2+}} \cdot N_{S^{2-}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{S^{2-}}}{[\%S]}, \qquad (XI.62)$$

$$L_O = \frac{N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{O^{2-}}}{[\%O]}, \qquad (IX.63)$$

$$K_S = \frac{N_{S^{2-}} \cdot \gamma_{S^{2-}} \cdot [\%O]}{N_{O^{2-}} \cdot \gamma_{O^{2-}} \cdot [\%S]}. \qquad (IX.64)$$

გარდა ამისა, $\gamma_{O^{2-}}$-ის განსასაზღვრავად შეგვიძლია აგრეთვე ვისარგებლოთ ა. სამარინისა და ლ. ა. შვარცმანის ემპირიული ფორმულით

$$\lg \gamma_{O^{2-}} = 1{,}53\, N_{SiO_4^{4-}} - 0{,}17. \qquad (XI.65)$$

ეს ბოლო განტოლება მართებულია ისეთი წიდებისათვის, რომელთა შედგენილობაშიც $SiO_2$-ის შემცველობა არ აღემატება ~30%-ს.

ძირითადი ფუძე ჟანგეულებიდან (CaO, MgO, FeO, და MnO), რომლებიც ხშირად გვხვდებიან წიდებში, შედარებით დიდი მნიშვნელობა ენიჭება FeO-სა და FeS-ს, რადგანაც მხოლოდ ეს ჟანგეულები ხასიათდებიან რკინაში საგრძნობი ხსნადობით.

გოგირდის მოცილების პროცესის რაოდენობრივ მახასიათებლად მიღებულია წიდასა და ლითონში გოგირდის წონასწორული კონცენტრაციების ფარდობა

$$L'_S = \frac{(S)}{[\%Si]}. \qquad (IX.66)$$

ამას ეწოდება გ ა ნ გ ო გ ი რ დ ე ბ ი ს მ ა ჩ ვ ე ნ ე ბ ე ლ ი. რადგანაც წიდაში გოგირდის შემცველობა მცირეა, ამიტომ მისი წონითი და ატომური კონცენტრაციები ერთმანეთის პირდაპირპროპორციულია. გარდა ამისა, შესაძლოა დავუშვათ, რომ $\gamma_{[S]} = \text{const}$. მაშინ

$$L'_S \approx \frac{N_{S^{2-}}}{[\%S]} = L_S = \frac{1}{N_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{S^{2-}}}. \qquad (IX\text{-}67)$$

წიდაში $SiO_2$-სა და სხვა ისეთ ნივთიერებათა ($P_2O_5$, $Al_2O_3$, $B_2O_3$ და სხვ.) შემცველობის ზრდა, რომლებიც იძლევიან კომპლექსურ ანიონებს, საგრძნობლად ზრდიან $\gamma_{S^{2-}}$. პირიქით, ფუძე ჟანგეულების (CaO) კონცენტრაციის ზრდა იწვევს $\gamma_{FeS}$-ის ძლიერ შემცირებას, ე. ი. ზრდის განგოგირდების მაჩვენებელს ($L'_S$).

რომ გამოვარკვიოთ განგოგირდების უნარიანობის ცვლილება წიდაში რომელიმე ფუძე ჟანგეულით CaO-ს შეცვლის შემთხვევაში, განვიხილოთ გოგირდის განაწილების მაჩვენებელი (XI. 66) განტოლებიდან

$$L'_S = \frac{(S)}{[\%S]} = K_S \frac{N_{O^{2-}}}{[\%O]} \cdot \frac{\gamma_{O^{2-}}}{\gamma_{S^{2-}}}. \qquad (XI.68)$$

თუ ლითონში ჟანგბადის შემცველობა წინასწარ არის მოცემული და $O_3^{2-}$ ანიონების კონცენტრაცია უცვლელია, მაშინ მასში $Ca^{2+}$ მაგივრად $Mg^{2+}$ ან $Mn^{2+}$ კათიონების შეყვანამ უნდა გამოიწვიოს აქტივობის კოეფიციენტების ფარდობის ცვლილება. რადგანაც $Mg^{2+}$-ისა და $Mn^{2+}$-ის იონური რადიუსები

($r_{Mg^{2+}}=0{,}78\,\mathring{A}$ და $r_{Mn^{2+}}=0{,}91\,\mathring{A}$) ნაკლებია, ვიდრე $Ca^{2+}$ იონისა ($r_{Ca^{2+}}=1{,}06\,\mathring{A}$) ამიტომ $O^{2-}$-დან $S^{2-}$ ანიონებთან მათი ურთიერთქმედების ენერგია მეტია. ასეთი კათიონების წარმოქმნა ნადნობში გამოიწვევს ორივეს აქტივობის კოეფიციენტების შემცირებას.

რადგან $S^{2-}$ ანიონის რადიუსი ($r_{S^{2-}}=1{,}74\mathring{A}$) მეტია $O^{2-}$ ანიონის რადიუსზე ($r_{O^{2-}}=1{,}32\mathring{A}$), ამიტომ $\gamma_{O^{2-}}$ შემცირდება უფრო მეტად, ვიდრე $\gamma_{S^{2-}}$. სხვანაირად — წიდებში CaO-ს ნაწილობრივი ან მთლიანი შეცვლა MgO ან MnO-თი გამოიწვევს $L_S'$-ის შემცირებას.

წიდაში ტუტე ლითონების ჟანგეულების დამატება იწვევს $L'_S$-ის ზრდას. ეს მოვლენა აიხსნება აქტივობის კოეფიციენტის $\gamma_{FeS}$-ის შემცირებით.

ზოგ შემთხვევაში გოგირდის ნაწილი იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით

$$2S^{2-}+3O=2O^{2-}+2SO_2\uparrow \qquad (XI.69)$$

და გადადის ატმოსფეროში $SO_2$-ის სახით. მაგალითად, ელექტროწიდური პროცესის დროს წიდიდან გოგირდის მოცილება მიმდინარეობს წიდის ჰაერისაგან გამყოფ ზედაპირზე, სადაც გოგირდი იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით შემდეგი რეაქციით

$$S^{2-}+2O_{ადს}\rightleftarrows S_2\uparrow+2e. \qquad (XI.70)$$

ბ. მედოვარისა და ი. ლატაშის მონაცემებით, განგოგირდების მაქსიმალური ეფექტი მიიღწევა წიდაში CaO-ს დიდი შემცველობის შემთხვევაში (ფლუსი АНФ-7). მაგალითისათვის ქვემოთ მოყვანილია ზოგიერთი მარკის ფტორიდული ფლუსის მიერ ლითონის განგოგირდების ხარისხი (ელექტროდის ლითონში გოგირდის შემცველობა იყო 0,032%):

| | |
|---|---|
| АН-8 (სილიკატური) | 0,036 |
| АНФ-1 П ($CaF_2$) | 0,017 |
| АНФ-6 ($CaF_2$—$Al_2O_3$) | 0,013 |
| АНФ-9 ($CaF_2$—MgO) | 0,009 |
| АНФ-7 ($CaF_2$—CaO) | 0,006 |

უნდა აღინიშნოს, რომ ელექტროკალურ ღუმელში ფლუსების დნობის დროს გოგირდის დიდი რაოდენობა დაკავშირებული სახით ინტენსიურად გადადის ნადნობიდან ჰაერში. ამ მოვლენაზეა დამყარებული ფლუსების რაფინირების პრაქტიკა.

უკანასკნელი დროის გამოკვლევებით დამტკიცებულია, რომ წიდის განგოგირდების ხარისხი დამოკიდებულია დენის ბუნებაზე, სახეობაზე, პოლარობასა და ძაბვაზე.

წიდაში $SiO_2$ და $Al_2O_3$-ის დამატება იწვევს წიდის განგოგირდების უნარიანობის დაქვეითებას, ე. ი. დაბლა სწევს $L'_S$-ის სიდიდეს.

დიდი ხანია ცნობილია, რომ ფლუსზე $CaF_2$-ის დამატება ამცირებს გოგირდის შემცველობას ლითონში. ერთხანს მკვლევარები ამ მოვლენას ხსნიდნენ აქროლადი გოგირდის ფტორიდების წარმოქმნით. ამჟამად დამტკიცებულია, რომ $CaF_2$ წიდებში გვევლინება როგორც გამზავებელი, რომელიც ამცირებს გოგირდის აქტივობას წიდაში. $CaF_2$-ის დამატება წიდაში არ ცვლის კათიონების რიცხვს, არამედ ცვლის ანიონების რაოდენობას: მაგალითად, ერთი $O^{2-}$ ან $S^{2-}$ იონის ნაცვლად წარმოიქმნება $2F^-$ იონი, რასაც მივყავართ $N_{S_2^-}$-ის შემცირებისაკენ.

ყოველივე ეს დაკავშირებულია ქვემოთ მოცემული გამოსახულების მნიშვნელის ზრდასთან

$$N_{S^{2-}} = \frac{n_{S^{2-}}}{n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} + n_{FeO} - 2n_{SiO_2}}. \qquad (XI.71)$$

რადგანაც გოგირდის კონცენტრაცია ლითონში დამოკიდებულია $N_{S^{2-}}$ და $L_S$-ზე

$$[\%S] = \frac{N_{Fe^{2+}} \cdot N_{S^{2-}}}{L_S}, \qquad (XI.72)$$

ამიტომ $N_{Fe^{2+}}$ მუდმივობის დროს $N_{S^{2-}}$-ის ცვლილება იწვევს ლითონში გოგირდის კლებას. $CaF_2$-ის დამატება წიდაზე ამცირებს მასში არა მარტო მარტივი $O^{2-}$ და $S^{2-}$ ანიონების კონცენტრაციას, არამედ რთული კომპლექსური $SiO_4^{4-}$ ტიპის ანიონების კონცენტრაციასაც. ეს უკანასკნელი მოვლენაც იწვევს $\gamma_{FeS}$-ის დაქვეითებას და $N_{S^{2-}}$-ის შემცირებასთან ერთად ამცირებს ლითონში [%S].

აღსანიშნავია, რომ MnO და MnS თხევად რკინაში უხსნადობით ხასიათდებიან (ანალოგიურად CaO, MgO, MnS). გაჩნია რა მანგანუმს მეტი ელექტროუარყოფითობა, ვიდრე რკინას, იგი უფრო ძლიერი კავშირით (ბმით) იერთებს უანგბადსა და გოგირდს. ამიტომ რკინაზე მისი დამატება იწვევს გოგირდის აქტივობის შემცირებას.

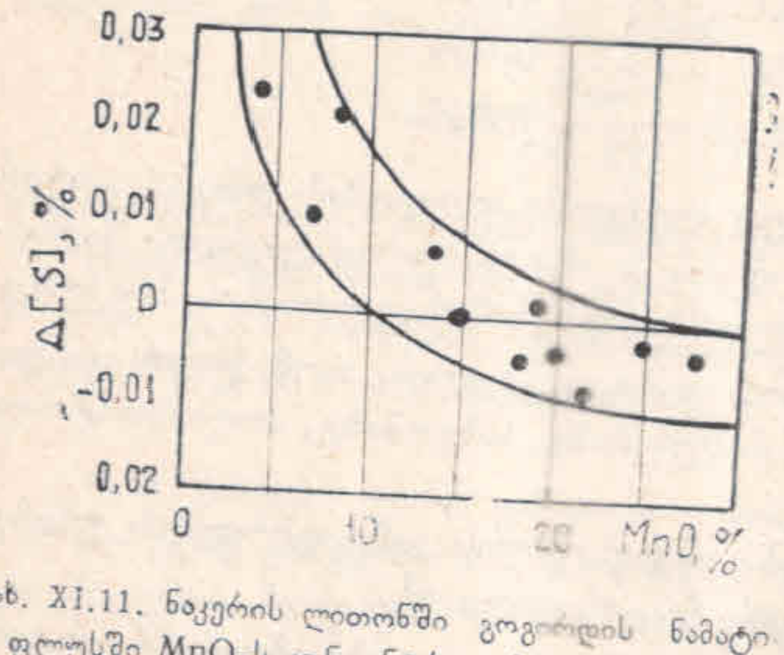
იონური თეორიის თვალსაზრისით, მანგანუმის ძლიერი გავლენა ლითონების განგოგირდებაზე შედუღებისა და ელექტროწიდურ პროცესებში ემყარება მის დიდ ელექტროუარყოფითობას რკინასთან შედარებით. ამიტომ რეაქციისათვის

$$[Mn] + Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + [Fe]. \qquad (XI.73)$$

წონასწორობის მუდმივა

$$K_{Mn} = \frac{a_{Fe} \cdot a_{Mn^{2+}}}{a_{Mn} \cdot a_{Fe^{2+}}} \approx \frac{N_{Fe} \cdot N_{Mn^{2+}} \cdot \gamma_{Mn^{2+}}}{N_{Mn} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}}} \qquad (XI.74)$$

უნდა იყოს ერთზე გაცილებით მეტი სიდიდე. ფლუსებში უნდა ვიგულისხმოთ, რომ მაღალმანგანუმიან ფლუსებში გოგირდის დიდი რაოდენობა შეკავშირებულია მანგანუმის სულფიდად (MnS). XI.11 ნახაზზე ნაჩვენებია ნაკერის ლითონში გოგირდის ნამატი $\Delta S$ ფლუსში MnO კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით. მიუხედავად ამისა, თუ მაღალმანგანუმიან ფლუსში გოგირდის რაოდენობა აღემატება 0,10%-ს, მაშინ იგი გადადის ნაკერში, და ეს ხდება უფრო ინტენსიურად, რამდენადაც ნაკლებია გოგირდის შემცველობა შედუღების აბაზანაში. შედუღების აბაზანაში შესაძლოა მიმდინარეობდეს რეაქციები:




ნახ. XI.11. ნაკერის ლითონში გოგირდის ნამატი ფლუსში MnO-ს კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით.

$$(MnS) + [Fe] \rightleftarrows [FeS] + [Mn], \qquad (XI.75)$$

$$[MnS] + [FeO] \rightleftarrows [FeS] + (MnO). \qquad (XI.76)$$

(XI.76) რეაქციის წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება გამოისახება შემდეგი განტოლებით:

$$\lg K_S = \lg \frac{[FeS] \cdot (MnO)}{[FeO] \cdot (MnS)} = \frac{9982}{T} - 2{,}928. \qquad (XI.77)$$

ამ გამოსახულებაში MnS და MnO წიდის ფაზაში წარმოდგენილნი არიან მოლური წილებით, ხოლო FeS და FeO — რკინაში წონითი კონცენტრაციებით. განტოლების მიხედვით გაანგარიშების შედეგები მოცემულია XI.6 ცხრილში.

ცხრილი XI.6

წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობანი

| T, °C | $K_S$ | $1/K_S$ |
|---|---|---|
| 1527 | 409 | 0,00244 |
| 1600 | 241 | 0,00415 |
| 1800 | 79,5 | 0,0125 |
| 2000 | 28,9 | 0,0346 |
| 2200 | 12,9 | 0,0775 |

ჩანს, რომ ჟანგვითი პირობების არსებობისა და ფლუსში MnO-ს დაბალი კონცენტრაციის დროს ადგილი აქვს (XI.76) რეაქციის მარცხნიდან მარჯვნივ მიმდინარეობას, ე. ი. რკინის სულფიდის (FeS) წარმოქმნას.

ფ ო ს ფ ო რ ი ს რ ე ა ქ ც ი ა. ფოსფორი, როგორც გოგირდი, მავნე მინარევია, რომელიც იწვევს ფოლადის მექანიკური თვისებების გაუარესებას. მისი მოცილება ლითონებიდან წარმოებს ძირითადად წიდების მეშვეობით. ფოსფორი რკინაში არსებობს ოთხი ქიმიური ნაერთის სახით — $Fe_3P$, $Fe_2P$, FeP და $FeP_2$; ამათაგან შედარებით მდგრად ნაერთს წარმოადგენს პირველი ორი.

გოგირდის საპირისპიროდ, ფოსფორი გადაყავთ წიდაში ჟანგბადის იონებთან შეკავშირების მეშვეობით

$$[Fe_3P] + 4O^{2-} \rightleftarrows 2[Fe] + PO_4^{3-} + 5e. \qquad (XI.78)$$

ამასთან, მაკომპენსირებელ პროცესს, რომელიც ახდენს ლითონში ელექტრონების დაგროვების ლიკვიდაციას, წარმოადგენს რკინის იონების გადასვლა წიდიდან:

$$2{,}5Fe^{2+} + 5e = 2{,}5[Fe]. \qquad (XI.79)$$

ამგვარად, ჯამური რეაქციის

$$[Fe_3P] + 4O^{2-} + 2{,}5Fe^{2+} \rightleftarrows 4{,}5[Fe] + PO_4^{3-} \qquad (XI.80)$$

განხორციელებისათვის აუცილებელია წიდაში $O^{2-}$ და $Fe^{2+}$ იონების, ე. ი. FeO-ს არსებობა.

(XI.80) რეაქციის წონასწორობის მუდმივა გამოისახება შემდეგნაირად

$$K = \frac{a_{Fe}^{4,5} \cdot a_{PO_4^{3-}}}{a_{Fe_3P} \cdot a_{O^{2-}}^{4} \cdot a_{Fe^{2+}}^{2,5}}. \qquad (IX.81)$$

ლითონში ფოსფორის მცირე კონცენტრაციის შემთხვევაში რკინის აქტივობა უახლოვდება ერთს, ხოლო ფოსფორის აქტივობის კოეფიციენტი მცირეა და პრაქტიკულად მუდმივი სიდიდეა. ფოსფორის განაწილების მაჩვენებელი იქნება

$$L' \approx \frac{(P_2O_5)}{[P]} \approx \frac{N_{PO_4^{3-}}}{N_P} = K_1 \cdot N_{O^{2-}} \cdot N_{Fe^{2+}}^{2,5} \cdot \frac{\gamma_{O^{2-}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}}^{2,5}}{\gamma_{PO_4^{3-}}} \cdot \gamma_P. \qquad (XI.82)$$

ჩანს, რომ დეფოსფორაციის სისრულე იზრდება წიდაში $N_{Fe^{2+}}$ და $N_{O^{2-}}$-ის მატებასთან ერთად, ე. ი. FeO-ს შემცველობის ზრდით და $SiO_2$-ისა და $Al_2O_3$-ის შემცირებით.

ხშირად რკინის შემცველი წიდები $Fe^{2+}$ და $O^{2-}$-ის იონების ურთიერთქმედების დიდი ენერგიის გამო ვერ უზრუნველყოფენ ფოსფორის მოცილების საჭირო ხარისხს, ამიტომ საჭიროა ფლუსში ან დაფარვაში შევიყვანოთ ისეთი კათიონები, რომლებიც არც თუ ისე ძლიერ ზემოქმედებას ახდენენ $O^{2-}$ ანიონებზე. წიდაში არსებული $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$ და $Fe^{2+}$ კათიონებიდან ყველაზე სუსტია $Ca^{2+}$ კათიონი (დიდი რადიუსით).

ფუძიანობის გადიდებით ფოლადების დეფოსფორაცია მკვეთრად იზრდება, როგორც (XI.80) რეაქცია გვიჩვენებს, ლითონიდან ფოსფორის მოცილებისათვის აუცილებელია წიდაში FeO არსებობა. გარდა ამისა, წიდაში გადასული $PO_4^{3-}$ ანიონების მდგრადობა დაბალია, თუ იგი არ შეიცავს $Ca^{2+}$ კათიონებს, ე. ი.

$$2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + 5[Fe]. \qquad (XI.83)$$

რეაქციის შედეგად წიდაში მიიღება $Ca_3(PO_4)_2$-ის კომპლექსური ნაერთები, რომლებიც მდგრადნი არიან მაღალი ტემპერატურის პირობებშიც.

დადგენილია, რომ FeO-ს MnO-თი ნაწილობრივი შეცვლა რამდენადმე ზრდის $PO_4^{3-}$ ანიონების მდგრადობას, ხოლო (XI.80) რეაქციის წონასწორობა გადაინაცვლებს ლითონიდან ფოსფორის მთლიანად მოცილების მხარეს. ეს მოვლენა აიხსნება შემდეგნაირად: $Mn^{2+}$ იონების რადიუსი (0,91 Å) გაცილებით დიდია, ვიდრე $Fe^{2+}$ კათიონისა (0,83 Å), რის გამოც მანგანუმის კათიონი უფრო სუსტად ახდენს $O^{2-}$ იონების ელექტრული ღრუბლის დეფორმირებას.

უნდა ვიგულისხმოთ, რომ მაღალმანგანუმიან სილიკატურ ფლუსებში ფოსფორი ძირითადად ბმული $(MnO)_3 \cdot P_2O_5$ კომპლექსური ნაერთის სახითაა და მისი გადასვლა შედუღების აბაზანაში შესაძლოა გამოვსახოთ რეაქციით

$$(MnO)_3 \cdot P_2O_5 + 11[Fe] \rightleftarrows 3(MnO) + 2[Fe_3P] + 5(FeO). \qquad (XI.83)$$

ფოსფორის გადასვლა ნაკერში შეიმჩნევა მაშინ, როცა ფლუსში მისი შემცველობის 0, 61 %-ს აღემატება. ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა გამოისახება შემდეგნაირად

$$K_S = \frac{(MnO)^3 \cdot [P]^2 \cdot (FeO)^5}{[(MnO)_3 \cdot P_2O_5]}. \qquad (XI.84)$$

ეს დამოკიდებულება გვიჩვენებს, რომ უფრო სრულყოფილად მიმდინარეობს ლითონიდან ფოსფორის მოცილება, რამდენადაც ფლუსი მჟაურია და ფოსფორის ანჰიდრიდის კონცენტრაცია წიდაში მაღალია, ხოლო დაბალია შედუღების აბაზანაში ფოსფორისა და რკინის ჟანგის საწყისი კონცენტრაციები. რეაქცია ენდოთერმულია და ტემპერატურის ზრდა იწვევს ფოსფორის წიდიდან ლითონში ინტენსიურ გადასვლას.

## § XI.4. წიდასა და ლითონს შორის წონასწორობის მიღწევა შედუღების პროცესში

დნობით შედუღებისას მეტალურგიული პროცესები ჩვეულებრივ მაკროჰეტალურგიული პროცესებისაგან განსხვავდება შემდეგი დამახასიათებელი თავისებურებებით:

1. სითბოს წყაროსა და ლითონის აბაზანის მაღალი ტემპერატურით;

2. გამლღვარი ლითონის აბაზანის მცირე მოცულობით, რომელიც შემოფარგლულია ცივი ლითონის დიდი მასით;

3. დროის მეტად მცირე მონაკვეთში ლითონის აბაზანის თხევად მდგომარეობაში არსებობით და სხვა.

თხევადი ლითონის აბაზანისა და სითბოს წყაროს მაღალი ტემპერატურის მეშვეობით მიმდინარეობს ისეთი ქიმიური რეაქციები, რომლებიც არ გვხვდებიან ნორმალური მეტალურგიული პროცესების დროს. მაგალითად, ასეთი რეაქციებია ორატომიანი აირების დისოციაცია:

$$O_2 \rightleftarrows 2O, \tag{XI.85}$$

$$N_2 \rightleftarrows 2N, \tag{XI.86}$$

$$H_2 \rightleftarrows 2H. \tag{XI.87}$$

გარდა ამისა, მიმდინარეობს აზოტის დაჟანგვა რეაქციით

$$N + O \rightleftarrows NO. \tag{XI.88}$$

მაღალი ტემპერატურის პირობებში მდნობი შპატი, რომელიც ფლუსებისა და ლაფარვების ძირითადი შემადგენელია, იშლება

$$CaF_2 \rightleftarrows CaF + F. \tag{XI.89}$$

სითბოს წყაროს (რკალის) მაღალი ტემპერატურის გავლენით ფტორის მოლეკულები მთლიანად დისოცირდებიან

$$F_2 \rightleftarrows 2F. \tag{XI.90}$$

შემდგომში ფტორის ატომს აქვს უნარი შეიერთოს ერთი ელექტრონი

$$F + e^- \rightleftarrows F^-. \tag{XI.91}$$

ეს რეაქცია იწვევს რკალის სტაბილურობის გაუარესებას, მაგრამ ფტორი ამცირებს ნაკერის ლითონის წყალბადით გაჯერებას, რომელიც შესაძლოა მიმდინარეობდეს შემდეგი რეაქციით

$$CaF_2 + H \rightleftarrows CaF + HF. \tag{XI.92}$$

კალციუმის კარბონატი განიცდის დისოციაციას

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 \tag{XI.93}$$

და ტემპერატურის ზრდით მიმდინარეობს $CO_2$-ის დაშლა

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2. \tag{XI.94}$$

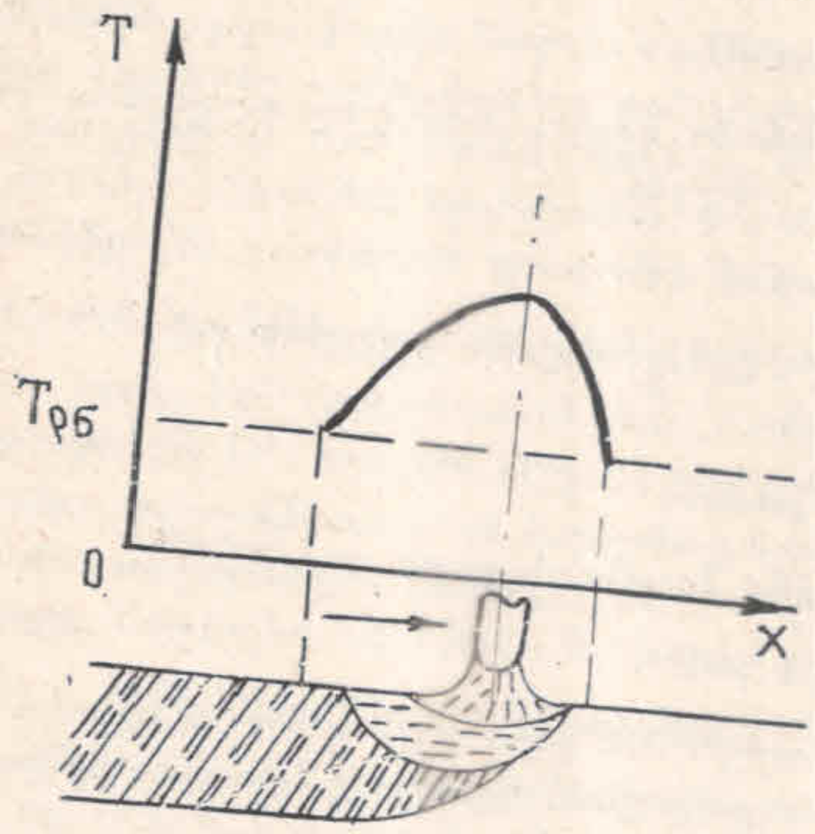
ყველა ეს რეაქცია მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმით და დიდ გავლენას ახდენს შედუღების მთელ მეტალურგიულ პროცესზე. მაგალითად, ატომურ მდგომარეობაში მყოფი აირები გაცილებით აქტიურად რეაგირებენ ლითონთან, ვიდრე მოლეკულურ მდგომარეობაში მყოფნი.

მაღალი ტემპერატურა უზრუნველყოფს გამდნარი ლითონის ინტენსიურ ქმედებას დაფარვის ან ფლუსის წიდასთან. განსაკუთრებით ინტენსიური ხდება ურთიერთქმედება ლითონსა და წიდას შორის ელექტროდის ბოლოდან შედუღების აბაზანაში წვეთის გადატანის მომენტში. ამასთან, აქტიურდება სხვადასხვა ელე-

მენტების აორთქლება, ჟანგვა და აღდგენა, აგრეთვე ნაკერის ლითონის ლეგირება.

ცივი ლითონით შემოფარგლული შედუღების აბაზანის მცირე მოცულობა ნაპირობებს ლითონის სწრაფ გამყარებას, რის შედეგადაც გამდნარ ლითონსა და წიდას შორის ქიმიური რეაქციები ვერ ასწრებენ წონასწორობის დამყარებას (როგორც ეს გვხვდება ჩვეულებრივ მაკრომეტალურგიაში). წონასწორობის მიღწევაზე დიდ გავლენას ახდენს აგრეთვე შედუღების თხევადი აბაზანის შედგენილობის განუწყვეტელი განახლება, რაც მიმდინარეობს ელექტროდის მასალისა და ფლუსის ან დაფარვის თანდათანობითი მიწოდებით.

შედუღების აბაზანაში გამდნარი ლითონის ტემპერატურა არათანაბარია მის სიგრძეზე, სიგანესა და სიღრმეზე. მაგალითად, თხევადი ლითონის ტემპერატურა გაუმდნარი ან გამყარებული ლითონის ნაწიბურებთან მიახლოებით ტოლია მისი დნობის ტემპერატურისა ($T_{დნ}$), ხოლო რკალის ძირში აბაზანის ზედაპირის ტემპერატურა გაცილებით მაღალია ($T_{მაქს}$). შუალედურ ზონებში თხევადი ლითონის ტემპერატურა მეტია $T_{დნ}$-ზე და ნაკლებია $T_{მაქს}$-ზე. აბაზანაში ტემპერატურული გრადიენტი დამოკიდებულია სითხის ნაკადის ინტენსიურობაზეც (ნახ. XI.12). შედუღების აბაზანაში თხევადი ლითონის მაქსიმალური ტემპერატურის განსაზღვრის შესახებ გამოკვლევები დღესდღეობით მცირეა.

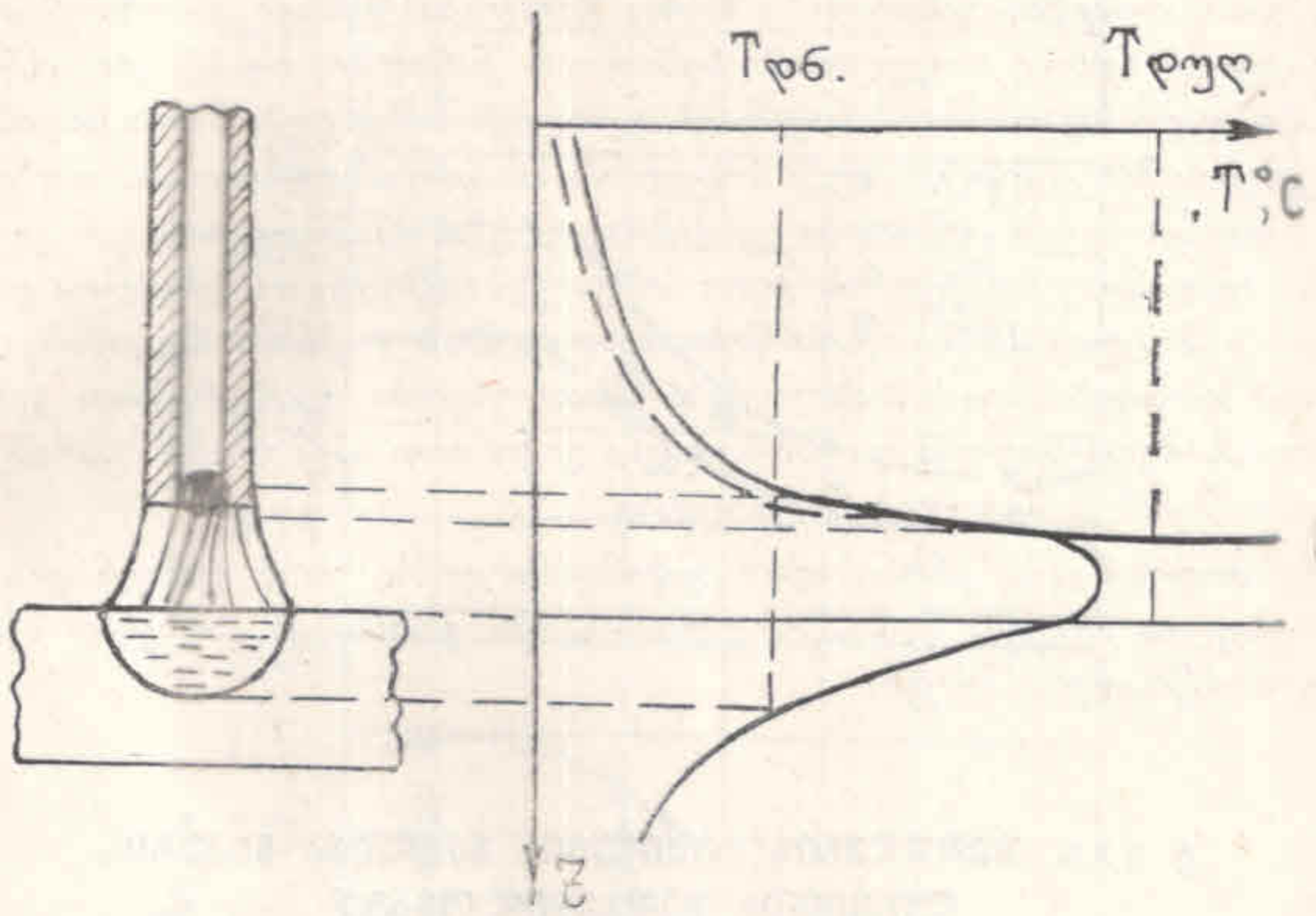



ნახ. XI.12. შედუღების აბაზანაში ტემპერატურის განაწილება.

აიროვანი შედუღების შემთხვევაში პირომეტრულმა გაზომვებმა გვიჩვენეს, რომ შედუღების აბაზანის ზედაპირის მაქსიმალური ტემპერატურა აღწევს ~1600—1630°C, ე. ი. 100 ÷ 150°C $T_{დნ}$-ის ზემოთ. არადნობადი ელექტროდით შედუღების დროს აბაზანის ზედაპირის ტემპერატურა რამდენადმე მაღალია. ნახ. XI.13 ნაჩვენებია ტემპერატურის განაწილების ხასიათი შედუღების ზონაში დნობადი დაფარული ელექტროდით ღია რკალის ქვეშ შედუღების დროს. წარმოქმნილი წვეთის ზედაპირის ქვემო ნაწილში ტემპერატურა აღწევს ლითონის დუღილის ტემპერატურას. დაფარვას, რომელსაც ახასიათებს დენის დაბალი ან სუსტი გამტარობა, გააჩნია ელექტროდის ღეროსთან შედარებით დაბალი ტემპერატურა (ნახ. XI.13, წყვეტილი ხაზი).

გარკვეულ ინტერვალში წვეთის ნაწილი გამოეყოფა ელექტროდს და გადაინაცვლებს რკალის მეორე პოლუსზე — შედუღების აბაზანაში. ეს პროცესი შესაძლოა ხორციელდებოდეს თხევადი ლითონის მიერ რკალის მოკლე ჩართვით. როცა წვეთი რკალის შუალედში გადაიტანება (0,01—0,02 წამი), რკალის აირების მეშვეობით მისი ტემპერატურა დიდდება (4500—6000°C), ხელით ღია რკალით შედუღების დროს (კალორიმეტრიული გაზომვებით) რკალის შუალედში წვეთის ტემპერატურა უდრის 2100—2350°C.

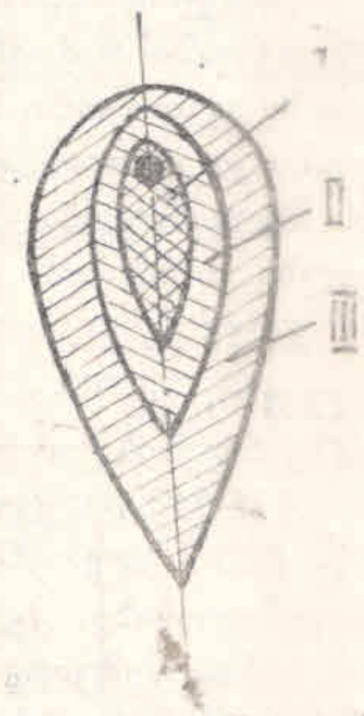
ფლუსის ქვეშ შედუღების ხასიათი ზემოთ განხილული პროცესის თითქმის იდენტურია, მხოლოდ ელექტროდის ბოლოს დაფარვის ნაცვლად შემოხვეული აქვს გამდნარი ფლუსის წიდა. ფლუსის ქვეშ შედუღების მაღალი რეჟიმის პირობებში რკალის მუალედში გადატანის დროს წვეთის ტემპერატურა აღწევს 2500°C. მოხვდებიან რა რკალის არეში, წვეთებს შეაქვთ მაღალი ტემპერატურა აბაზანის გარკვეულ ნაწილში, სადაც ლითონის ტემპერატურა თითქმის უტოლდება რკალის მუალედში მის ტემპერატურას.




ნახ. XI.13. ელექტროდისა და რკალის ქვეშ შედუღების აბაზანაში ტემპერატურის განაწილება.

ი. პოხოდნიამ და ი. ფრუმინმა გამოკვლევების საფუძველზე მოგვცეს შედუღების აბაზანაში ტემპერატურის განაწილების სქემა (ნახ. XI.14).

I. რკალის სიახლოვეს არსებული მაღალი ტემპერატურული ზონა (ექსპერიმენტულად არაა გამორკვეული); II. შუალედური ტემპერატურის ზონა (~1750°C) და III. აბაზანის პერიფერიებთან არსებული ტემპერატურა — $T_{დნ}$ ზევით (~1500°C). ზონათაშორისი ტემპერატურის გრადიენტი უფრო მეტია, ვიდრე ცალკეული ზონის შიგნით. შედუღების აბაზანაში ლითონის თხევად მდგომარეობაში ყოფნის ხანგრძლივობა უდრის რამდენიმე წამიდან 30÷40 წამს.




ნახ. XI.14. შედუღების აბაზანაში ტემპერატურის განაწილება.

ელექტროწიდური შედუღების დროს თხევადი ლითონისა და წიდის ტემპერატურული რეჟიმი წარმოადგენს შუალედურ სიდიდეს რკალურ და აეროვან. შედუღებას შორის. მაგალითად, წვეთის ტემპერატურა, რომელიც გადალახავს წიდის ფენას, ელექტროდიდან ლითონის აბაზანისკენ, უდრის ~2000°C, ხოლო ლითონის ტემპერატურა აბაზანაში — 1900°C-დან (ზედაპირის ცენტრალურ ნაწილში) 1500°C-მდე (თხევადი — მყარი ფაზის გამყოფ ზედაპირზე).

შედუღებისას გარემოსთან ლითონის ურთიერთქმედების პროცესის კინეტიკის ექსპერიმენტული და თეორიული შესწავლა ძალზე გაძნელებულია აღნიშნულ პროცესში მონაწილე მრავალი ფაქტორის მაღალი ტემპერატურისა და პროცესთან სწრაფად მიმდინარეობის გამო. სირთულის მიუხედავად, შედუღების პირობებში ნივთიერებათა ურთიერთქმედების მიახლოებითი შეფასებისათვის გამოიყენება თერმოდინამიკის კანონები და გაანგარიშებანი. მიუხედავად იმისა, რომ შედუღების პროცესში წონასწორობა არ მყარდება, თერმოდინამიკური გაანგარიშების გამოყენება მაინც შეიძლება შემდეგ მოსაზრებათა გამო: ა) რეაქციის ზონის მოცულობის ნებისმიერ ნაწილში რეაქციები ისწრაფვიან წონასწორული მდგომარეობისაკენ. ეს გვაძლევს საშუალებას თერმოდინამიკური მონაცემების მიხედვით აღებულ მოცულობაში განვსაზღვროთ ამა თუ იმ რეაქციის მიმდინარეობის ალბათობა და მიმართულება; ბ) პროცესის გარკვეულ სტადიებში მიმდინარე რეაქციების დიდი სიჩქარეების შედეგად შესაძლოა დავუშვათ ცალკეულ მოცულობებში წონასწორობასთან მიახლოებითი მდგომარეობა. შესაბამისი პირობებისათვის მიახლოებით შესაძლებელია ვიანგარიშოთ ლითონისა და აირების შედგენილობა და წარმოდგენა ვიქონიოთ სხვადასხვა პარამეტრების გავლენის შესახებ შედუღების პროცესზე.

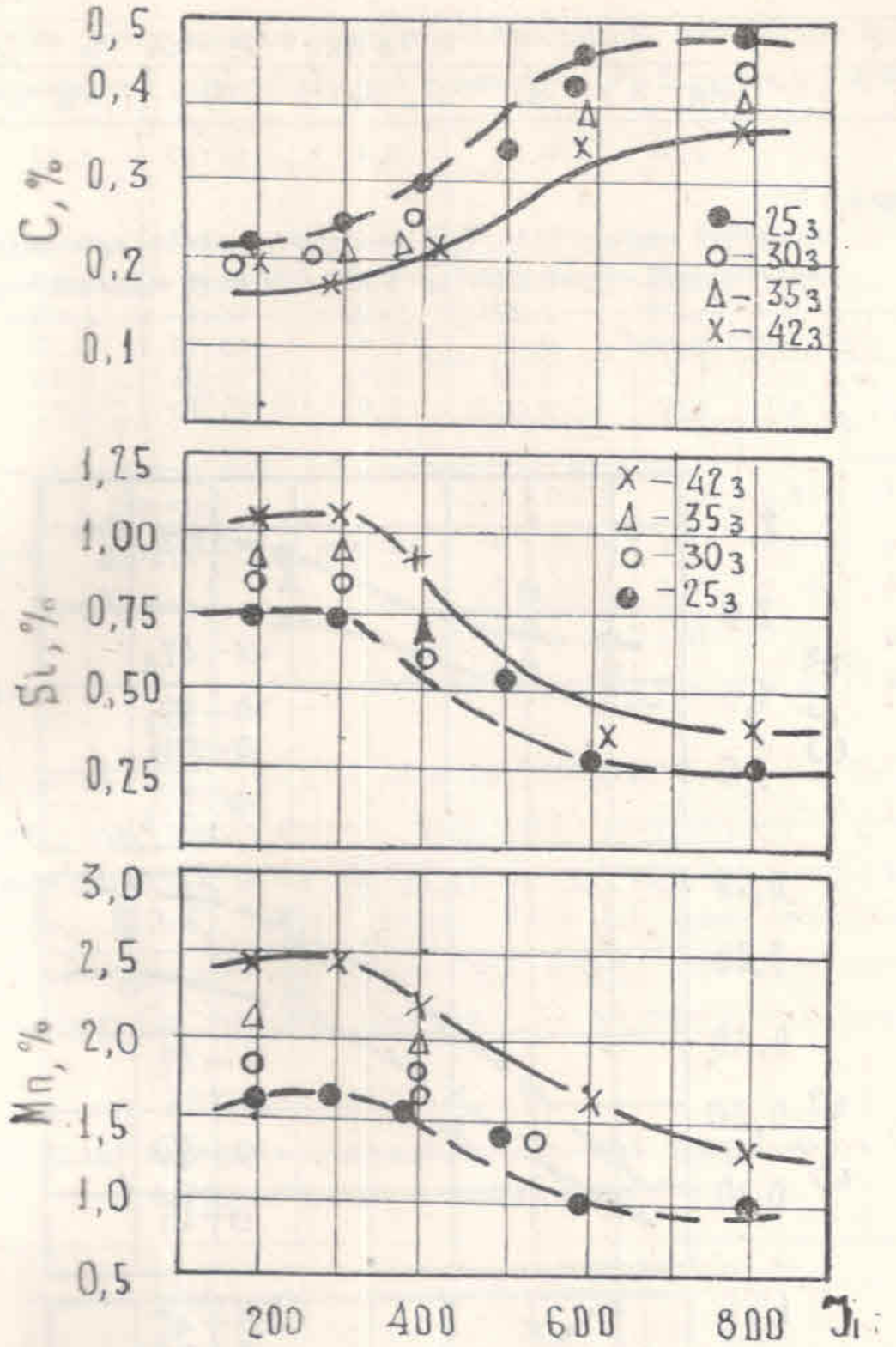
თერმოდინამიკის კანონებიდან გამომდინარეობს, რომ რამდენადაც მეტად დაშორებულია სისტემა წონასწორული მდგომარეობისაგან, იმდენად მეტი სიჩქარით მიისწრაფვის მისკენ.

## § XI.5. შედუღების რეჟიმების გავლენა ნაკერის ლითონის შედგენილობაზე

ნაკერის ქიმიურ შედგენილობაზე დიდ გავლენას ახდენს, უპირველეს ყოვლისა, შედუღების რეჟიმები — დენის ძალა და რკალის ძაბვა. შედარებით სუსტად მოქმედებს რკალის გადაადგილების სიჩქარე. ფლუსის ქვეშ შედუღებისას ეს გავლენა უფრო მეტად იგრძნობა, ვიდრე სქლად დაფარული ელექტროდებით რკალით შედუღების შემთხვევაში.

დადგენილია, რომ ფლუსის ქვეშ შედუღებისას ერთფენიანი ნაკერის დადების შემთხვევაში რამდენადაც მეტია რკალის ძაბვა, იმდენად მეტად იცვლება ნაკერის შედგენილობა. მრავალფენიანი ნაკერით შედუღებისა და დადუღების შემთხვევაში კი გამოირიცხება ძირითადი ლითონის გავლენა და დადუღებული ლითონის შედგენილობა მხოლოდ და მხოლოდ დამოკიდებულია ელექტროდის მავთულზე, ლითონისა და წიდის ურთიერთქმედებაზე.

XI.15 და XI.16 ნახაზებზე ნაჩვენებია ი. ფრუმინის მიერ ჩატარებული ცდების შედეგები, კერძოდ — რამდენად არის დამოკიდებული დადუღებული ლითონის მე-5 ფენის ქიმიური შედგენილობის ცვლილება ფოლ. 70 და 3X2B8-ის ფლუსის *AH*-348*A*-ს ქვეშ დადუღების რეჟიმებზე. როგორც ამ მონაცემებიდან ჩანს, 600—800 ა ზღვრებში დენის ძალა სუსტად მოქმედებს დადუღებული ლითონის შედგენილობაზე. მკვეთრი ცვლილება იგრძნობა 300—600 ა ზღვრებში. შემდგომ დენის შემცირება აგრეთვე ნაკლებ გავლენას ახდენს. ძაბვის ზრდა ყველა შემთხვევაში აძლიერებს წიდისა და ლითონის ურთიერთქმედებას — განსაკუთრებით დაბალი დენის ზღვრებში.




ნახ. XI.15. ლითონის მე-5 ფენის შედგენილობის ცვლილება, დამოკიდებული ფოლ. 70-ის ფლუსის АН-348 *А*-ს ქვეშ შედუღების რეჟიმებზე.

XI.7 ცხრილში მოყვანილია ელექტროდის მავთულისა და სხვადასხვა ფლუსის გამოყენებით დადუღებული მე-5 ფენის ლითონის შედგენილობა (ი. ფრუმინის შედეგებით).

ცხრილი XI.7

**ელექტროდის მავთულისა და სხვადასხვა ფლუსის გამოყენებით დადუღებული ლითონის მე-5 ფენის შედგენილობა**

| ლითონი და ფლუსი | შედგენილობა, % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | Cr | W | V | O |
| მავთული, . . . . | 0,72 | 0,31 | 1,60 | 2,78 | 9,20 | 0,40 | — |
| ლითონი, დადუღებული: | | | | | | | |
| АН-30 ქვეშ . . . | 0,42 | 0,25 | 1,46 | 2,65 | 8,92 | 0,34 | 0,006 |
| АН-20 „ . . . | 0,37 | 0,65 | 0,95 | 2,44 | 8,60 | 0,32 | 0,008 |
| АН-22 „ . . . | 0,33 | 0,32 | 2,35 | 1,86 | 8,65 | 0,30 | 0,009 |
| АН-10 „ . . . | 0,28 | 0,34 | 2,44 | 2,09 | 8,14 | 0,30 | 0,008 |
| АН-348А „ . . . | 0,24 | 0,70 | 1,81 | 1,95 | 7,40 | 0,31 | 0,010 |

დადუღების სიჩქარის შემცირება აქვეითებს წიდისა და ლითონის ურთიერთქმედებას.

საგრძნობ გავლენას ახდენს ლითონის შედგენილობაზე ელექტროდის პოლარობაც. წიდისა და ლითონის ურთიერთქმედება უკუპოლარობის შემთხვევაში უფრო ინტენსიურია, ვიდრე პირდაპირპოლარობის დროს. ეს მოვლენა ნათლადაა ილუსტრირებული XI.11 ცხრილში ($I$=200 ა, $U_ა$=42 ვ და $V_{შედ}$=24 მ/საათი).

ცხრილი XI.11

**ელექტროდის პოლარობის გავლენა დადუღებული ლითონის შედგენილობაზე**

| ელექტროდის მავთული | ფლუსი | ელექტროდის პოლარობა | შედგენილობა, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | Si | Mn | Cr |
| ОВС (ფოლ. 70) | АН-328А | უკუ (+) | 0,19 | 1,03 | 2,48 | — |
| „ | „ | პირდაპირი(—) | 0,28 | 0,78 | 1,77 | — |
| ПП-3Х2В8 | АН-30 | უკუ (+) | 0,33 | 0,10 | 1,12 | 2,47 |
| „ | „ | პირდაპირი(—) | 0,41 | 0,19 | 1,27 | 2,60 |

ყოველივე ზემოაღნიშნულიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ აირის არესთან ან ფლუსთან ლითონის ურთიერთქმედება ძლიერია იმდენად, რამდენადაც ნაკლებია დენის ძალა, დიდია რკალის ძაბვა და მისი გადაადგილების სიჩქარე.

ფლუსის ქვეშ ავტომატური ან ნახევრად ავტომატური შედუღებისა და დადუღების დროს ნაკერის ლითონზე გარკვეულ გავლენას ახდენს აგრეთვე ელექტროდის დიამეტრი, ნაკეთობისა და ელექტროდის დახრილობა და სხვა ფაქტორები, რომლებზედაც დამოკიდებულია რკალის სვეტის მდგომარეობა სივრცეში და წიდის ფარდობითი მასა.

## § XI.6. შედუღების პროცესში ლითონის ლეგირება

დნობით შედუღებისას ნაკერის ლითონის სასურველი შედგენილობა მიიღწევა სხვადასხვა ხერხით: შესაბამისი ელექტროდის მასალის გამოყენებით, ფლუსიდან მალეგირებელი ელემენტების აღდგენით, შედუღების აბაზანაში მათი სხვადასხვა ხერხით შეყვანით (დაფარვიდან, ფხვნილგულა მავთულით, კომპონენტების ნაწიბურებზე წინასწარი განლაგებითა და სხვა). ხელით შედუღებისაგან განსხვავებით, მექანიზებული შედუღების შემთხვევაში გამოიყენება რეჟიმების დიდი დიაპაზონი. საერთოდ, სასურველია მაქსიმალური მწარმოებლობა, რაც მიიღწევა დიდი დენის გამოყენებით. ლეგირების რაციონალური ხერხის შერჩევას დიდი მნიშვნელობა აქვს საპასუხისმგებლო დეტალების შედუღებისა და დაღუღების პრაქტიკაში.

ნაკერის ლეგირების ყველა არსებული ვარიანტიდან შესაძლოა ჩამოვთვალოთ ფლუსით შედუღებისას ოთხი ძირითადი ხერხი (ნახ. XI.17):

I. ლეგირებული ელექტროდის მავთულის ან ლენტისა და ჩვეულებრივი ფლუსის გამოყენება;

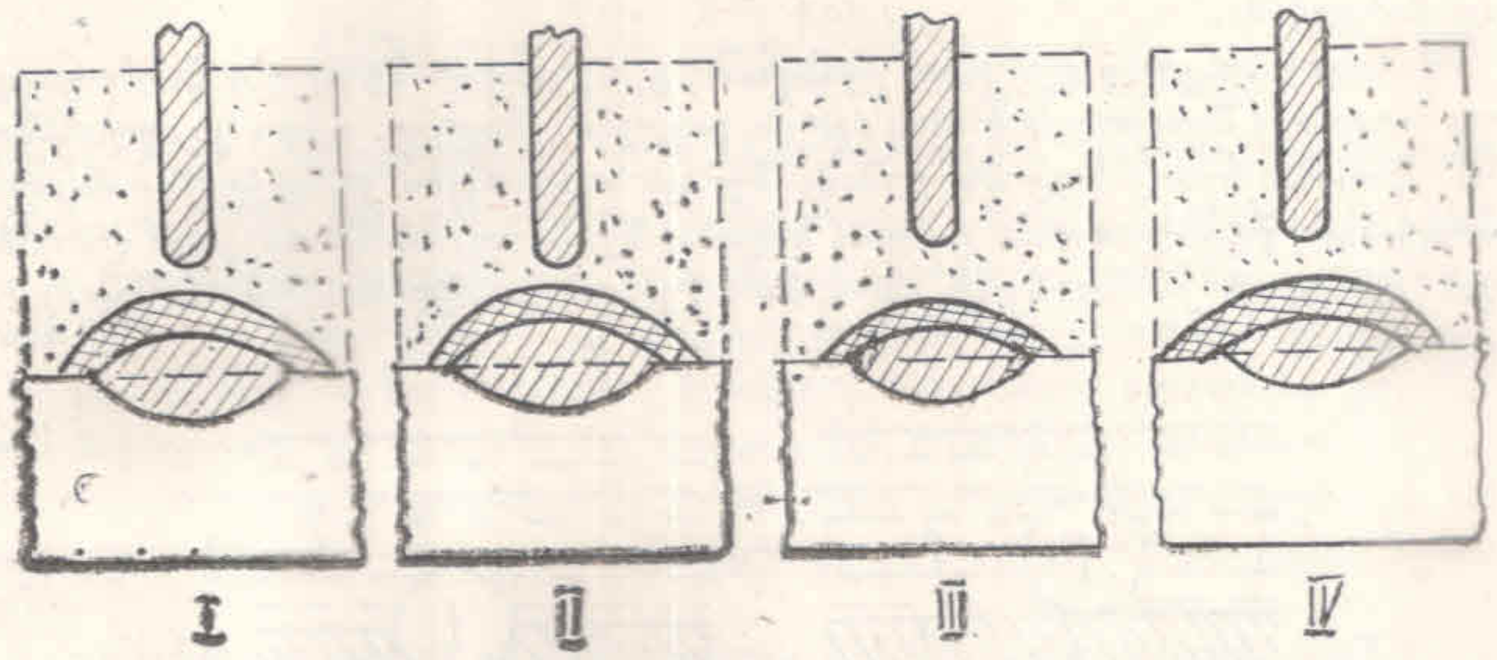
II. მალეგირებელი ელემენტების შეყვანა ფხვნილგულა მავთულით ან ლენტით ჩვეულებრივი ფლუსის გამოყენებით;

III. ჩვეულებრივი ელექტროდის მავთულის ან ლენტისა და მალეგირებელი

ფლუსის გამოყენება (კერამიკული ფლუსი, ფლუსისა და ფეროშენადნობის მექანიკური ნარევი და სხვა):

IV. შესადუღებელი ნაკეთობების ზედაპირზე მალეგირებელი ელემენტების წინასწარი დაფენა ჩვეულებრივი ფლუსის გამოყენებით.

ყველა ზემოჩამოთვლილი ხერხი პრაქტიკაში არ გვხვდება სხვა, თანმხლებ პროცესთაგან, თავისუფალი სახით. მაგალითად, ყველა შემთხვევაში მიმდინარეობს ლითონსა და წიდას შორის ურთიერთქმედება, რაც იწვევს ამა თუ იმ ელემენტების ჟანგვა-აღდგენას.




ნახ. XI.17. ფლუსით შედუღებისას ლითონის ლეგირების ძირითადი ხერხები.

ნაკერის ლეგირება ელექტროდის მავთულით ან ლენტით (მთლიანი ან ფხვნილგულა) და ჩვეულებრივი ფლუსით ან დაფარვით ხშირად გამოიყენება საპასუხისმგებლო ნაკეთობების შედუღებით დამზადებისას. ამ შემთხვევაში მალეგირებელი ელემენტის მატერიალური ბალანსი გამოისახება შემდეგნაირად:

$$M_{ნ} = M_{სწ} - (M_{გად} + M_{დაჟ}), \qquad (XI.94)$$

სადაც $M_{ნ}$ არის ნაკერში გადასული ელემენტის რაოდენობა; $M_{სწ}$ — მისი საწყისი რაოდენობა; $M_{გად}$ — წიდაში მექანიკურად გაბნეული თავისუფალი ელემენტის რაოდენობა; $M_{დაჟ}$ — დაჟანგული ელემენტის რაოდენობა.

დაფარვაში ან ფლუსში მალეგირებელი ელემენტის საწყისი რაოდენობა განისაზღვრება მისი კონცენტრაციითა $C_{დაფ}$ და $C_{ფ}$ დაფარვის ან ფლუსის მასათა ფარდობით ($k_{დაფ}$ და $k_{ფ}$).

ა. ეროხინმა შეიმუშავა განტოლება, რომელიც საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ დადუღებულ ლითონში ან ნაკერში ამა თუ იმ ელემენტების კონცენტრაცია:

ფლუსით შედუღებისათვის

$$C_{ნ} = [(C_{მავთ} + k_{ფ}C_{ფ}) - k_{ψ}(C^{ლ}_{ψ} - C^{დაჟ}_{ψ})]\ \frac{1}{1-ψ}; \qquad (XI.95)$$

დაფარული ელექტროდით შედუღებისათვის

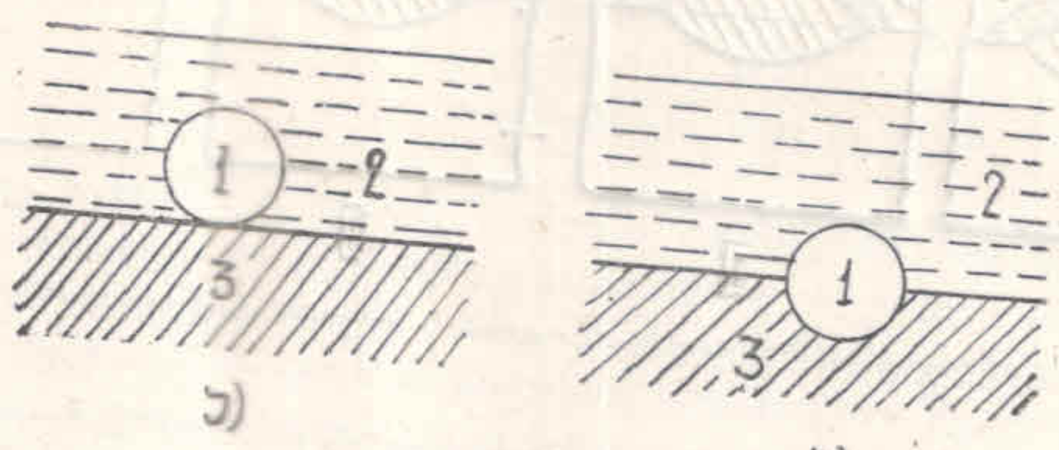
$$C_{ნ} = [(C_{ლერ} + k_{დაფ}C_{დაფ}) - k_{ψ}(C^{ლ}_{ψ} - C^{დაჟ}_{ψ})]\ \frac{1}{1-ψ}, \qquad (XI.96)$$

სადაც $k_{ფ}$ და $k_{ψ}$ წარმოადგენს ფლუსისა და წიდის მასას, შეფარდებულს მავთულის მასასთან; $C^{ლ}_{ψ}$ და $C^{დაჟ}_{ψ}$ წიდაში თავისუფალი და დაჟანგული (შმული)

ელემენტების კონცენტრაციაა; $\psi$ ლითონის დანაკარგის კოეფიციენტს, რომელიც ტოლია $\psi=(g_0-g_6)/g_0$. ამ უკანასკნელში $g_0$ ელექტროდის ლითონის დნობის სიჩქარეა, $g_6$ ნაკერის წარმოქმნის სიჩქარე, ე. ი. დადუღების სიჩქარე.

აღსანიშნავია, რომ $k_{დაფ}$ დამოკიდებულია მხოლოდ ელექტროდის კონცენტრაციაზე, მაშინ როცა $k_{დაფ}$ დამოკიდებულია შედუღების რეჟიმებზეც. ელექტროდის დაფარვის, ფლუსის ან ფხვნილგული მავთულის დნობის შემთხვევაში გულის შედგენილობაში ფხვნილის სახით არსებული ლითონური ელემენტების ნაწილაკები ხშირად მთლიანად ასწრებენ დნობას და წიდაში რჩებიან წონად მდგომარეობაში.

წიდიდან მისართის ლითონის აბაზანაში გადატანა არ შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც მხოლოდ სიმძიმის ძალის გავლენის შედეგი. უნდა ვიგულისხმოთ რომ წიდაში წონად მდგომარეობაში მყოფი ნაწილაკები კონვექტური ნაკადით გამოიტანება წიდა-ლითონის გამყოფ ზედაპირზე, სადაც ისინი თხევადი ლითონისაგან განიცდიან ასიმილაციას. ამის პარალელურად მიმდინარეობს ნაწილაკების კოაგულაცია.




ნახ. XI.18. ფაზათა გამყოფი ზედაპირი.

წარმოვიდგინოთ მისართის მყარი ნაწილაკი (1), რომელიც გარშემორტყმულია გამდნარი წიდით (2) და გამოტანილია ლითონის (3) ზედაპირზე (ნახ. XI.18, ა,ბ). წიდიდან ლითონში ნაწილაკის გადასვლის თერმოდინამიკური ალბათობა დაიშვება იმ შემთხვევაში, თუ ნახ. XI.18 ა-ზე ნაჩვენები მდგომარეობიდან XI.18, ბ ნახაზზე მდგომარეობაში ნაწილაკის გადასვლისას სისტემის ზედაპირული ენერგია მცირდება. ასეთი გადასვლის შემთხვევაში ზედაპირული ენერგიის ცვლილება იქნება

$$\Delta U_{ზედ}=\sigma_{13}\cdot\Delta S_{13}-\sigma_{23}\cdot\Delta S_{23}-\sigma_{12}\cdot\Delta S_{12}, \qquad (XI.97)$$

სადაც $\sigma_{13}$, $\sigma_{23}$ და $\sigma_{12}$ წარმოადგენს ხვედრით ფაზათაშორის ენერგიებს მისართი-ლითონი, ლითონი-წიდა და მისართი-წიდა გამყოფ ზედაპირზე; $\Delta S$ შესაბამისად ფაზათაშორისი ზედაპირების ცვლილებაა.

ასიმილაციის პირობა ასე გამოისახება

$$\Delta U_{ზედ}<0, \text{ ან } \sigma_{23}\cdot\Delta S_{23}+\sigma_{12}\cdot\Delta S_{12}>\sigma_{13}\cdot\Delta S_{13}. \qquad (XI.98)$$

რადგანაც ლითონური მისართი კარგად უნდა სველდებოდეს თხევადი ლითონით, ამიტომ ფაზათაშორისი ენერგია $\sigma_{12}$ იქნება გაცილებით ნაკლები, ვიდრე $\sigma_{23}$ და $\sigma_{12}$ ენერგიები. $\Delta S_{13}$ ზედაპირის ზრდა ტოლი იქნება $\Delta S_{12}$ ზედაპირის შემცირებისა. ამგვარად, (XI.98) უტოლობა წინასწარ სრულდება.

გახურებისა და დნობის პროცესში მისართის ნაწილაკები ჩვეულებრივ განიცდიან ჟანგვას. მაგრამ ამ შემთხვევაშიც ფაზათაშორისი დაჭიმულობა $\sigma_{13}$ ლითონი-ჟანგეულის გამყოფ ზედაპირზე უნდა იყოს მცირე სიდიდე. ამას ჰოწ-

მობს ის ფაქტი, რომ წიდის საზღვარზე რკინის ფაზათაშორისი დაჭიმულობა ეცემა წიდაში FeO-ს შემცველობის ზრდასთან ერთად. ეს უკანასკნელი აიხსნება FeO-ს რკინაში კარგი ხსნადობითა და ჟანგბადის მაღალი ზედაპირული აქტივობით, რაც იწვევს მოსაზღვრე ფენების (რკინისა და წიდის) სტრუქტურების დაახლოებას.

ნაკერის ლითონის ლეგირების განხილვისას გამოიყენება ეგრეთ წოდებული მალეგირებელი ელემენტის შეთვისების კოეფიციენტი, რომელიც ასე გამოისახება

$$K_{Me}^{შეთვ}=\frac{[Me]_ნ}{\gamma\,[Me]_{ძ.ლ}+(1-\gamma-C)\,[Me]_{ე.მ}+C[Me]_მ}, \qquad (XI.99)$$

სადაც $K_{Me}^{შეთვ}$ მალეგირებელი ელემენტის შეთვისების ჯამური კოეფიციენტია; $[Me]_ნ$—ნაკერში $Me$ ელემენტის რაოდენობა; $[Me]_{ძ.ლ}$, $[Me]_{ე.მ}$ და $[Me]_მ$ — ამ ელემენტის რაოდენობაა, შესაბამისად, ძირითად ლითონში, ელექტროდის მავთულსა და დაფარვაში ან კერამიკულ ფლუსში და ლითონურ მისართში: $\gamma$, $(1-\gamma)$, $C$ ნაკერის წარმოქმნაში მონაწილე ძირითადი ლითონის, ელექტროდის მავთულისა და ფლუსში (ან დაფარვაში) ლითონური მისართის წილია. ეს ტოლობა ძირითადად გამოიყენება კერამიკული ფლუსით ავტომატური ან ნახევრადავტომატური და აგრეთვე დაფარული ელექტროდებით შედუღების შემთხვევაში.

განვიხილოთ ყველა ამ შემადგენლის მონაწილეობა ფლუსის ქვეშ ავტომატური შედუღების დროს.

დადგენილია, რომ ნაკერის (ან დადუღებული ლილვაკის) პირველ ფენაში ძირითადი და ელექტროდის მავთულის წილი უდრის 0,5—0,8.

კ. ლუბავსკის ცდების საფუძველზე დადგენილია, რომ ნაკერის შემადგენლობაში ფლუსის ლითონური მისართის წილი ($C$) განისაზღვრება ძირითადად ფლუსში ლითონური მისართის რაოდენობით, თუმცა იგი დამოკიდებულია აგრეთვე ფლუსის შედგენილობასა და შედუღების რეჟიმებზე. სიდიდე შეიძლება განისაზღვროს შემდეგი განტოლებით

$$C=K\,(\%Me)\approx 0{,}003\,(\%Me), \qquad (XI.100)$$

სადაც $(\%Me)$ ფლუსში ლითონური მისართის რაოდენობაა პროცენტობით. რადგანაც ფლუსში ლითონური მისართის რაოდენობა არ აღემატება 20÷25%-ს, ამიტომ $C$ ოდენობა ჩვეულებრივ ნაკლებია 0,08 სიდიდეზე.

ამ შემთხვევაში $K_{Me}^{შეთვ}$ ფორმულა მიიღებს შემდეგ სახეს

$$K_{Me}^{შეთვ}=\frac{[Me]_ნ}{\gamma[Me]_{ძ.ლ}+[1-\gamma-0{,}003\,(\%\,Me)]\cdot[Me]_{ე.მ}+0{,}003\,(Me)\,[Me]_მ}.$$

დაფარული ელექტროდებით შედუღების შემთხვევაში გამოიყენება გაანგარიშების სხვა სქემა, სადაც ელექტროდების ერთ-ერთ ძირითად მახასიათებელს წარმოადგენს დადუღებული ლითონის (ნაკერის) შედგენილობა, რომელიც მიიღება ამ ელექტროდით შედუღების დროს. ამ შემთხვევაში ნაკერის ლითონის შედგენილობაში ნებისმიერი $Me$ ელემენტის რაოდენობა განისაზღვრება ძირითადი და დადუღებული ლითონის ურთიერთშერევის წილით

$$[Me]_ნ=\gamma[Me]_{ძ.ლ.}+(1-\gamma)\,[Me]_{დ.ლ} \qquad (XI.101)$$

სადაც $[Me]_{დ.ლ}$ დადუღებულ ლითონში $M_e$ ელემენტის რაოდენობაა; $(1-\gamma)$ ნაკერში დადუღებული ლითონის წილი.

ჩვეულებრივ, დადუღებული ლითონის შედგენილობის გაანგარიშებისათვის გამოიყენება ეგრეთ წოდებული გადასვლის კოეფიციენტი.

თუ ელექტროდში ლითონურ მდგომარეობაში მყოფი $Me$ ელემენტის საერთო რაოდენობას აღვნიშნავთ $Me_ვ$-თი, მაშინ შედუღებისას მისი ხარჯი შესაძლოა წარმოვიდგინოთ ფორმულით

$$Me_ხ = \Delta Me_{დ.ლ} + \Delta Me_შ + \Delta Me_ს, \qquad (XI.102)$$

სადაც $\Delta Me_{დ.ლ}$, $\Delta Me_შ$ და $\Delta Me_ს$ წარმოადგენენ $Me$ ელემენტის იმ რაოდენობას, რომელიც გადავიდა დადუღებულ ლითონში წიდასა (ჟანგეულის სახით) და აიროვან ფაზაში (აქვე შედის გაშხეფებასთან დაკავშირებული დანაკარგები). მაშინ გადასვლის კოეფიციენტი ასე გამოისახება

$$K^{გად}_{Me} = \frac{\Delta Me_{დ.ლ}}{Me_ვ}. \qquad (XI.103)$$

პრაქტიკაში უფრო ხელსაყრელია გადასვლის კოეფიციენტი გამოვსახოთ ელემენტების ფარდობითი რაოდენობებით, ე. ი. ელექტროდსა $[Me]_ვ$ და დადუღებულ ლითონში $[Me]_{დ.ლ}$ ელემენტის კონცენტრაციით

$$K^{გად}_{Me} = \frac{[Me]_{დ.ლ}}{[Me]_ვ}. \qquad (XI.104)$$

ამ შემთხვევაში $K$-ს მნიშვნელობა 1-ზე მეტია.

თუ დაფარვაში ან ფლუსში შედის ისეთი ელემენტები, რომელთაც გააჩნიათ ჟანგბადთან დიდი ნათესაობა (მაგ., Si, Mn, ნაკლებად $Cr$), მაშინ სხვა ელემენტების გადასვლის კოეფიციენტები იზრდება.

გადასვლის კოეფიციენტზე გარკვეულ გავლენას ახდენს მისართის მარცვლების ზომებიც: ნაწილაკების ზომების ზრდის შემთხვევაში მცირდება მათი ხვედრითი ზედაპირი და შესაბამისად დანაკარგები დაჟანგვაზე, ხოლო დანაკარგები წიდაში რჩება უცვლელი.

მრავალი ექსპერიმენტით დადგენილია, რომ მალეგირებელი ელემენტების დიდი დანაკარგები ახლავს უკუპოლარული დენით შედუღებას, რაც იმით აიხსნება, რომ უკუპოლარობის დროს $k_ხ \approx 1$, მაშინ, როცა პირდაპირი პოლარობის დროს $k_ხ \approx 0{,}4 \div 0{,}55$.

## თავი XII

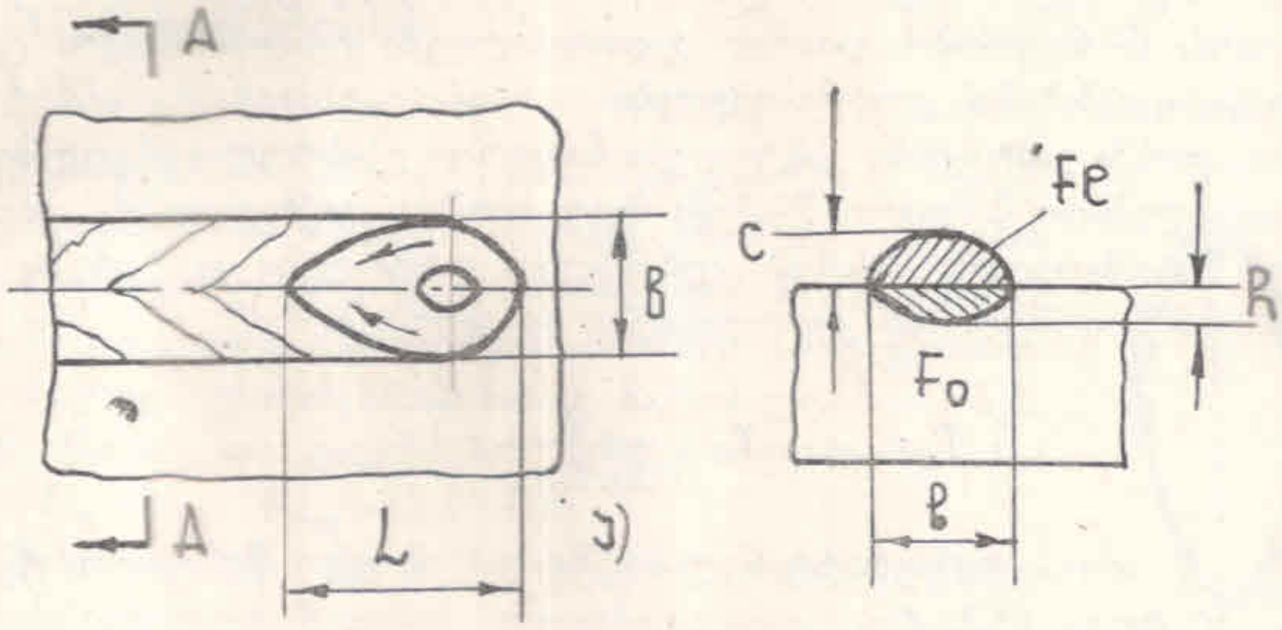
# შედუღების აბაზანა და ნაკერის ლითონის კრისტალიზაცია. არალითონური ჩანართები

### § XII.1. შედუღების აბაზანის წარმოქმნა და მისი ძირითადი მახასიათებლები

შედუღების პროცესში სითბოს წყაროს ზემოქმედებით შესადუღი (ძირითადი) ლითონების ნაწიბურები დნება და წარმოიქმნება თხევადი ლითონის ეგრეთ წოდებული შედუღების აბაზანა, რომელიც შემოფარგლულია ცივი ლითონის დიდი მასით და გამოყოფილია მისგან იზოთერმული ზედაპირით $T=$

$=T_{ლ.ნ}$. დნობით შედუღების დროს აღნიშნულ აბაზანას განუწყვეტლივ მიეწოდება ე. წ. დასადუღებელი ლითონი — ელექტროდის ლითონი, რომლის შედგენილობაც გადატანის პროცესში და წიდასთან ურთიერთრეაგირების შედეგად განიცდის გარკვეულ ქიმიურ ცვლილებას.

თხევადი ლითონის შედუღების აბაზანაში განუწყვეტლივ ერევა ერთმანეთს გამდნარი ძირითადი და დასადუღებელი ლითონი. შედუღების წყაროს გადაადგილებასთან ერთად შესადუღი ლითონის ნაწიბურების დნობასთან დაკავშირებით შედუღების აბაზანა თანდათანობით გადაადგილდება. იმ ადგილზე, საიდანაც ხდება სითბოს წყაროს თანდათანობითი გადანაცვლება, ტემპერატურა დაბლა იწევს და თხევადი ლითონი მყარდება. შედუღების აბაზანას ყველაზე დიდი სიგანე და სიღრმე გააჩნია იმ ნაწილში, რომელიც უშუალოდ მოსდევს სითბოს წყაროს ზემოქმედების ზონას.




ნახ. XII.1. შედუღების აბაზანისა (ა) და გამყარებული ლითონის (ბ) ფორმა.

XII.1 ნახაზი სქემატურად ასახავს შედუღების აბაზანისა და გამყარებული ლილვაკის ფორმას.

შედუღებისას რკალის წნევის გამო თხევადი ლითონი გამოიდევნება უშუალოდ რკალის ზემოქმედების ადგილიდან და წარმოიქმნება ჩაღრმავება, ე. წ. კრატერი. ამასთან, გამოდევნილი თხევადი ლითონი შედუღების აბაზანის წინა ნაწილიდან გადაინაცვლებს შედარებით ცივ, უკანა ნაწილში. ზოგჯერ თხევადი ლითონი შეერევა წიდას და წარმოებს მათი ურთიერთქმედება. თხევადი ლითონის გამყარების შედეგად წარმოიქმნება შენადუღი ნაკერი.

დადუღებული ლითონის განივკვეთი პირობითად იყოფა დადუღებული ლითონის ფართობად $F_დ$ და ძირითადი ლითონის ჩადუღების ფართობად $F_0$ (ნახ. XII.1,ბ). ნაკერში ძირითადი ლითონის წილი გამოიანგარიშება ფორმულით

$$\gamma=\frac{F_0}{F_0+F_დ}, \qquad \text{(XII.1)}$$

დადუღებულის წილი

$$1-\gamma=\frac{F_დ}{F_0+F_დ}, \qquad \text{(XII.2)}$$

ნაკერის ფორმის მახასიათებლებად მიჩნეულია შემდეგი მაჩვენებლები:

ჩადნობის ფორმის კოეფიციენტი $\psi_ჩ=b/h$. მისი შებრუნებული სიდიდე — ჩადუღების ფარდობითი სიღრმე $h/b$;

ჩადუღების სისრულის კოეფიციენტი $\mu=F_0/bh$ (სადაც $b$ და $h$ შესაბამისად ჩანდობის სიგანე და სიღრმეა);

ლილვაკის ფორმის კოეფიციენტი $\psi_დ=b/c$ და ლილვაკის სისრულე $\mu_დ=F_დ/bc$ (სადაც $c$ ნაკერის გაძლიერების სიდიდეა).

აბაზანის საერთო დახასიათებისათვის დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მის საერთო და ბოლო ნაწილის სიგრძეს.

აბაზანის ფორმის მიახლოებითი გაანგარიშება შეიძლება სითბოს გავრცელების თეორიის საფუძველზე. აღნიშნული თეორია დაამუშავა ნ. რიკალინმა.

გამდნარ აბაზანაში სითბოგაცემა მიმდინარეობს არა იმდენად თბოგამტარობით, რამდენადაც კონვექციით. რკალის წნევის შედეგად მის მახლობლად ადგილი აქვს იძულებით კონვექტურ თბოგაცემას, ხოლო რკალიდან დაცილებულ ზონაში კონვექცია სუსტდება და თანდათან იზრდება თბოგამტარობა.

აბაზანის განივკვეთის ფორმა დიდად არის დამოკიდებული რკალის წნევაზე. ელექტროდის ან ნაკეთობის დახრით გადაადგილდება რკალის წნევის ცენტრი, რის შედეგადაც აბაზანის ფორმა იცვლება.

ნ. რიკალინმა გამოიყვანა განტოლება ნახევრად უსასრულო სხეულში სწრაფადგადაადგილებადი მძლავრი წყაროს მიერ სითბოს გავრცელების პროცესის ზღვრული მდგომარეობის შესახებ. აღნიშნული განტოლება გვიჩვენებს ტემპერატურის დამოკიდებულებას კოორდინატსა და დროს შორის

$$T_{(y,\,z,\,\tau)}-T_0=\frac{q}{2\pi\lambda v\tau}e^{-\frac{y^2+z^2}{4a\tau}}, \qquad \text{(XII.3)}$$

სადაც $T_{(y,\,z,\,\tau)}$ არის ტემპერატურულ არეში განხილული წერტილის ტემპერატურა (°C);

$T_0$ —სხეულის საშუალო ტემპერატურა (°C) სითბოს წყაროდან დაცილებულ წერტილში;

$\tau$ — დრო, რომელიც აითვლება იმ მომენტიდან, როცა სითბოს წყაროს მოძრაობის მიმართულების ღერძს გადაკვეთს პერპენდიკულარული სიბრტყე, სადაც იმყოფება განსახილველი წერტილი (წამი);

$y, z$ — წერტილის კოორდინატები (სმ); მესამე $x$ კოორდინატა შეცვლილია სიჩქარით — $v$ (სმ/წამი) და დროთი — $\tau$ (წამი);

$\lambda$ — თბოგამტარობის კოეფიციენტი (კალ/სმ. წამი. გრად);

$a=\lambda/c_{ად}\cdot\gamma$ — ტემპერატურაგამტარობის კოეფიციენტი (სმ²/წამი); $\gamma$ — სიმკვრივე (კგ/მ³);

$q=0{,}24\eta_ნ IU_რ$ — ეფექტური თბური სიმძლავრე (კალ/წამი);

$\eta_ნ$ — ნაკეთობის რკალით გახურების ეფექტური მქკ.

$U_რ$ — რკალის ძაბვა (ვ);

$I$ — შედუღების დენი (ა);

აბაზანის ფორმის დასახასიათებლად საჭიროა ვიცოდეთ დაყვანილი თბოგამტარობა $\lambda$. ეს უკანასკნელი შესაძლოა გამოვიანგარიშოთ ნ. რიკალინისა და კ. ლუბავსკის მიერ შემოთავაზებული განტოლებით. აბაზანის ღერძზე განლაგებული წერტილებისათვის ერთი ელექტროდით შედუღების შემთხვევაში გვექნება:

$$T_{დნ}-T_0=\frac{q}{2\pi\lambda v\tau}=\frac{q}{2\pi\lambda x}. \qquad \text{(XII.4)}$$

თუ $T=T_{დნ}$, მაშინ $x=L$ და

$$\lambda=\frac{q}{2\pi L(T_{დნ}-T_0)}. \qquad (XII.5)$$

მაგალითად, გამოანგარიშებისათვის ავიღოთ ფოლად $Cm$. 3-ის დეტალის შედუღება ან დადუღება იმავე შედგენილობის ელექტროდის მავთულით. მივიღოთ შემდეგი საწყისი სიდიდეები:

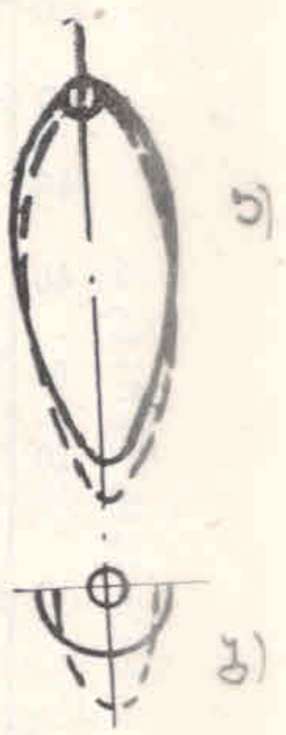
დნობის ტემპერატურა . . . . . $T_{დნ}=1480°C$

სხეულის საწყისი ტემპერატურა . . . . . $T_0=25°C$

სხეულის რკალით გახურების პროცესის ეფექტური მ.ქ.კ. ($I=700\div800$ ა და $U_რ=30\div35$ ვ) . . $\eta_ნ=0,8$

დაყვანილი თბოგადაცემა, გამოანგარიშებული (XII.5) განტოლებით . . . . . $\lambda=0,063$ კალ/სმ.წამი.

ტემპერატურაგამტარობის კოეფიციენტი . . . $a=0,0553$ სმ²/წამი.



ნახ. XII. 2. შედუღების აბაზანის ფორმა ერთი ელექტროდით შედუღების შემთხვევაში ($I=720$ ა; $U_რ=32$ ვ; $V_{შედ}=12$ მ/საათი): ა —აბაზანის ფორმა ზედხედში; ბ—აბაზანის მაქსიმალური განივკვეთის ფორმა.

ზემომოყვანილი განტოლებების საფუძველზე ი. ფრუმინმა გამოიანგარიშა აბაზანის ფორმის ამსახველი ხაზების სივრცობრივი განლაგება, ე. ი. იზოთერმები $T=T_{დნ}$ $Z=0$ სიბრტყეში და ასეთივე იზოთერმები $x=\text{const}$ განივკვეთისათვის, რომელიც შეესაბამება აბაზანის მაქსიმალურ სიგანეს. ანგარიში წარმოებდა დადუღების შემდეგ რეჟიმებზე: $I=720$ ა; $U_რ=32$ ვ; $V_{შედ}=12$ მ/საათი.

აბაზანის ფორმა $Z=0$ სიბრტყეში შეისწავლებოდა კრატერის საბოლოო ზომების დადგენის საფუძველზე.

აბაზანის ექსპერიმენტული და გამოანგარიშებული ზომები და ფორმა ნაჩვენებია XII.2 ნახაზზე (უწყვეტი ხაზი ასახავს გაანგარიშების შედეგებს, წყვეტილი — ექსპერიმენტულს).

როგორც ნახაზიდან ჩანს, ექსპერიმენტით და გამოანგარიშებით დადგენილი აბაზანის ფორმები მცირედ განსხვადებიან ერთმანეთისაგან.

(XII.3) განტოლების ინტეგრირება გვაძლევს საშუალებას განვსაზღვროთ აღებულ მოცულობაში ლითონის წონა, რომელიც შემოფარგლულია $T=T_{დნ}$ იზოთერმული ზედაპირებით. აბაზანის წონა განისაზღვრება ტოლობით

$$G=\frac{q^2}{8\pi\lambda vC_{ვ}(T_{დნ}-T_0)^2}. \qquad (XII.6)$$

თუ (XII.5) განტოლებიდან ჩავსვამთ $\lambda$ მნიშვნელობას, მივიღებთ

$$G=\frac{qL}{4vC_{ვ}(T_{დნ}-T_0)}. \qquad (XII.7)$$

მოცემულ ტემპერატურაზე ძირითადი ლითონის აბაზანის სიგრძე დამოკიდებულია მხოლოდ დენისა და რკალის ძაბვაზე

$$L=pV_ბI. \qquad (XII.8)$$

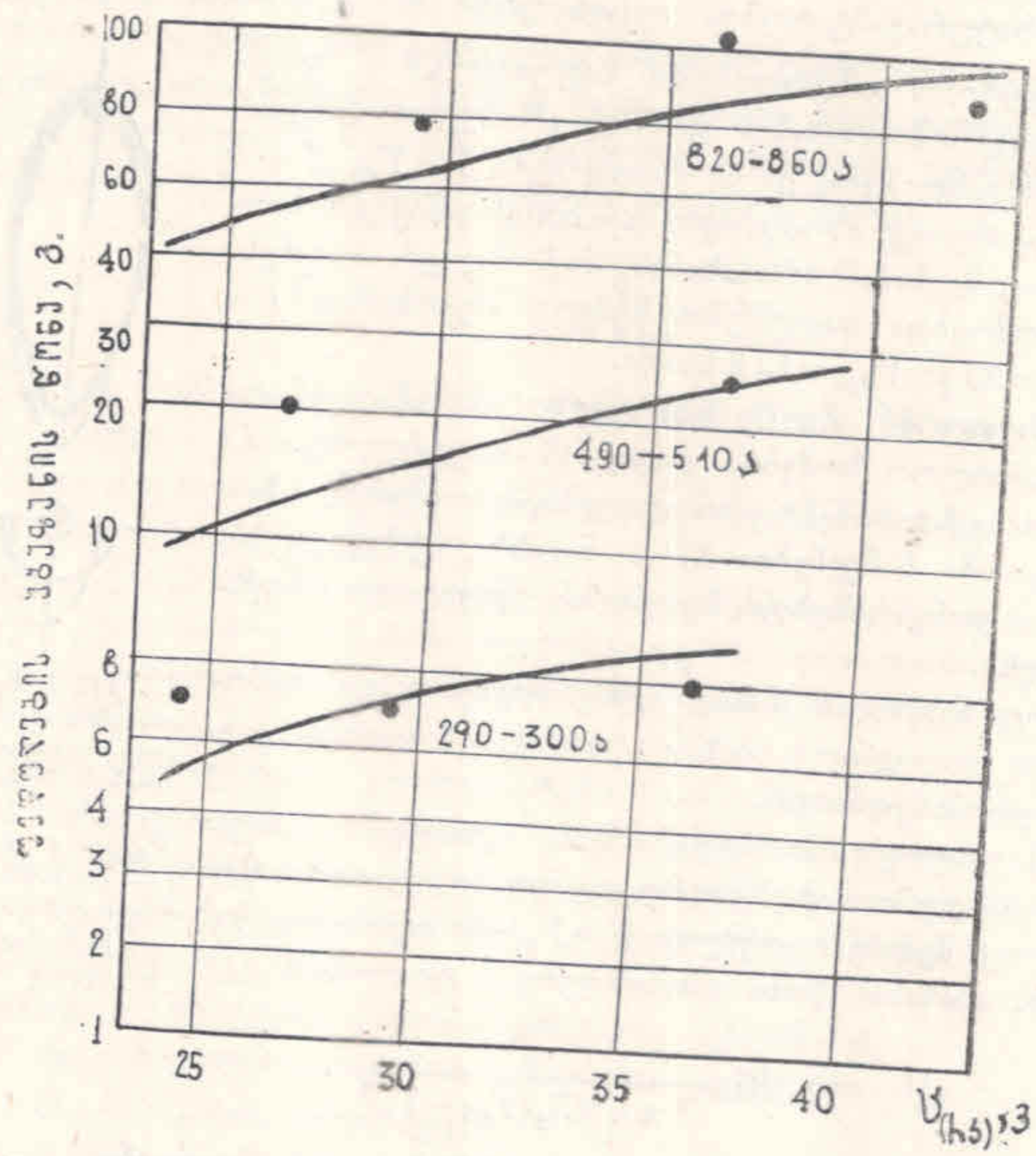
მაშინ (XII.7) განტოლება შეიძლება გამოვსახოთ

$$G=\frac{0{,}24\cdot\eta_{ხ}\cdot U_{რ}^{2}\cdot I^{2}}{4\upsilon C_{ბგ}(T_{დნ}-T_{0})}\cdot \qquad \text{(XII.9)}$$

ნ. რიკალინმა, კ. ლუბავსკიმ და ბ. ლაზარევმა ჩაატარეს ცდები $T_0=20°C$-ზე დაბალნახშირბადიანი ფოლადის ფლუსის ქვეშ შედუღების დროს და გამოთვლების საფუძველზე მიიღეს განტოლება

$$C=\frac{7{,}68\cdot10^{-8}\cdot\eta_{ხ}\cdot U_{რ}^{2}\cdot I^{2}}{\upsilon}\cdot \qquad \text{(XII.10)}$$

ამ ფორმულის მეშვეობით შესაძლოა მიახლოებით გამოვიანგარიშოთ აბაზანის წონა დაბალნახშირბადიანი ფოლადების შედუღების ან დადუღების დროს. ფლუსის ქვეშ შედუღების შემთხვევაში აბაზანაში თხევადი ლითონის მოცულობა და წონა გაცილებით მეტია, ვიდრე ხელით ღია რკალით შედუღების დროს.




ნახ. XII.3. აბაზანის წონის ცვლილება შედუღების რეჟიმებზე დამოკიდებულებით. ძირითადი ლითონის საწყისი ტემპერატურა ~20°C.

ი. ფრუმინმა და ი. პოხოდნიამ ჩაატარეს ცდები თხევადი ლითონის აბაზანის წონის გამოსაკვლევად. ცდის შედეგები მოცემულია XII.1 ცხრილში. XII.3 ნახაზზე ნაჩვენებია აბაზანის წონა — გაანგარიშებული (XII.10) განტოლებით (უწყვეტი ხაზები) და ექსპერიმენტის შედეგებით (წერტილები).

(XII.9)

$T_0$=20°C-ზე
და გამოთვ-

(XII.10)

ანგარიშით აბა-
ლების დროს.
ნის მოცულობა
ლების დროს.

ცხრილი XII.3-ნახაზზე
მით (უწყვეტი

ბა)[13]

ცხრილებით.

ნის აბაზანის
ცხრილი XII.3-ნახაზზე
ით (უწყვეტი

როგორც ნახაზიდან ჩანს, აბაზანის წონა დამოკიდებულია შედუღების რეჟიმებზე, იგი პირდაპირპროპორციულია დენის ძალისა და ძაბვის კვადრატების ნამრავლისა. ამასთან, ამ ცვლილების ზღვრები დიდია.

ცხრილი XII.1

**ცდების საფუძველზე აბაზანის წონის განსაზღვრა**

| ცდის სერიის № | შედუღების რეჟიმი | | | აბაზანის ძირითადი ნაწილის წონა, გ | აბაზანის პერიფერიული ნაწილის წონა, გ | აბაზანის საერთო წონა, გ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | დენი, ა | რკალის ძაბვა, ვ | შედუღების სიჩქარე, მ/საათი | | | |
| 1 | 300 | 24 | 20 | 5,20 | 0,57 | 5,77 |
| 2 | 300 | 29 | 20 | 5,70 | 0,83 | 6,58 |
| 3 | 300 | 36 | 20 | 6,31 | 2,39 | 8,70 |
| 4 | 500 | 26 | 24 | 19,99 | 2,60 | 21,60 |
| 5 | 500 | 36 | 24 | 22,80 | 3,72 | 26,52 |
| 6 | 500 | 49 | 24 | 28,20 | 2,80 | 31,00 |
| 7 | 830 | 25 | 24 | 37,75 | 5,55 | 43,30 |
| 8 | 820 | 29 | 24 | 62,55 | 6,25 | 68,80 |
| 9 | 860 | 36 | 24 | 90,50 | 15,20 | 105,60 |
| 10 | 830 | 42 | 24 | 78,50 | 8,35 | 86,85 |

დადგენილია, რომ შედუღების აბაზანის მოცულობა, რომელიც განისაზღვრება განტოლებით (ანალოგიურად (XII.6) განტოლებისა)

$$V_{შედ} = \frac{q^2}{4\pi\lambda\gamma v T_{დნ}}, \qquad (XII.11)$$

დნობით შედუღების ძირითადი ხერხების გამოყენების შემთხვევებში იცვლება მეათედი წილებიდან (0,25 სმ³) რამდენიმე ათეულ კუბურ სანტიმეტრამდე (~60 სმ³ ელექტროწიდური პროცესისათვის).

თხევადი აბაზანის არსებობის ხანგრძლივობა ერთნაირი არ არის. მაგალითად, იქ, სადაც აბაზანის თხევადი ლითონის ძირითად ლითონთან შელღობის საზღვარია, გამდნარი ლითონი მყისვე მყარდება. რაც უფრო მეტად გადაინაცვლებს შელღობის საზღვარი აბაზანის ცენტრისაკენ, მით მეტად იზრდება თხევადი ლითონის არსებობის დრო, რაც თავის მაქსიმალურ ხანგრძლივობას აღწევს აბაზანის ცენტრალურ ნაწილში. ეს მაქსიმალური დრო განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით

$$\tau_{მაქს} = \frac{L}{V_{შედ}}. \qquad (XII.12)$$

განვიხილოთ შედუღების აბაზანის საშუალო ტემპერატურა. ეს ტემპერატურა პირობითი სიდიდეა, რომელიც ექნებოდა აბაზანას იმ შემთხვევაში, თუ მთელი სითბო თანაბრად განაწილდებოდა თხევადი ლითონის მთელ მოცულობაში. სინამდვილეში კი, შედუღების აბაზანის გარკვეული წერტილების ტემპერატურა მისი საშუალო ტემპერატურის ტოლია. ამიტომ აბაზანის საშუალო ტემპერატურის ცნება გამოიყენება მხოლოდ მისი გაანგარიშებისა და შეფასებისათვის.

ფლუსით შედუღებისას აბაზანის საშუალო ტემპერატურის განსაზღვრისათვის ი. პოხოდნიამ გამოიყენა კალორიმეტრული მეთოდი და მოგვცა ფორმულა

$$T_{აბ} = \frac{S_{აბ} - (C_{მყ} T_{დნ} + W_{დნ})}{C_{ab}} + T_{დნ}, \qquad (XII.13)$$

სადაც $C_{ab}$ არის თხევადი ლითონის საშუალო ხვედრითი თბოტევადობა; $C_{ფ}$ —მყარი ლითონის საშუალო თბოტევადობა ნორმალურიდან დნობის ტემპერატურამდე; $W_{დნ}$ — დნობის ფარული სითბო; $S_{აბ}$ — ლითონის აბაზანის საშუალო ხვედრითი თბოშემცველობა, რომელიც იანგარიშება შემდეგნაირად

$$S_{აბ}=\frac{m_ბ S_ა + S_ბ(G_{აბ} - m_ბ)}{G_{აბ}}. \qquad \text{(XII.14)}$$

ამ განტოლებაში $m_ბ$ გადმოსხმული ლითონის წონაა; $S_ა$ — გადმოსხმული ლითონის თბოშემცველობა; $S_ბ$ — გადმოსხმული ლითონის თბოშემცველობა; $G_{აბ}$ — აბაზანის საშუალო წონა.

რკინისა და მცირენახშირბადიანი ფოლადისათვის $C_{ფყ}=0,165$ კალ/გ.რად., $W_{დნ}=65$ კალ/გ. თუ ამ მონაცემებს ჩავსვამთ განტოლებაში

$$S_ბ=C_{ფყ}T_{დნ}+0,8W_{დნ}, \qquad \text{(XII.15)}$$

მივიღებთ

$$S_ბ=0,165\cdot 1530+0,8\cdot 65=304.$$

(XII.13) განტოლებაში ფრჩხილებში მოთავსებულია $(C_{ფყ}T_{დნ}+W_{დნ})$ თხევადი ლითონის თბოშემცველობის მაჩვენებლები დნობის ტემპერატურაზე. რკინისა და მცირენახშირბადიანი ფოლადებისათვის

$$C_{ფყ}T_{დნ}+W_{დნ}=0,165\cdot 1530+65=317.$$

XII.2 ცხრილში მოცემულია აბაზანის საშუალო ტემპერატურის მნიშვნელობები, რომლებიც ი. ჰოხოდნიამ ცდების შედეგად მიიღო.

ცხრილი XII.2

შედუღების აბაზანის საშუალო ტემპერატურა მცირენახშირბადიანი ფოლადების შედუღებისას განსხვავებული რეჟიმის პირობებში

| №№ ცდის სერიის | დენი $I$, ა | რკალის ძაბვა $U_რ$, ვ | აბაზანის საშუალო წონა $G$, გ | გადმოსხმული ლითონის წონა $m_ბ$, გ | გადმოსხმული ლითონის თბოშემცველობა $S_ა$, კალ/გ | გადმოსხმული ლითონის ტემპერატურა, °C | აბაზანის საშუალო ტემპერატურა, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 300 | 24 | 5,77 | 3,94 | 369 | 1820 | 1710 |
| 2 | 300 | 29 | 6,58 | 4,33 | 411 | 2060 | 1860 |
| 3 | 290 | 36 | 8,70 | 5,43 | 415 | 2080 | 1840 |
| 4 | 500 | 26 | 21,6 | 17,73 | 379 | 1880 | 1810 |
| 5 | 500 | 36 | 31,00 | 14,78 | 403 | 2020 | 1770 |
| 6 | 500 | 49 | 31,00 | 14,10 | 407 | 2040 | 1730 |
| 7 | 830 | 25 | 43,3 | 28,16 | 378 | 1875 | 1730 |
| 8 | 820 | 29 | 68,8 | 33,82 | 426 | 2170 | 1790 |
| 9 | 860 | 36 | 105,6 | 52,50 | 392 | 1950 | 1705 |
| 10 | 830 | 42 | 86,9 | 45,46 | 396 | 1980 | 1737 |

როგორც ცხრილიდან ჩანს, აბაზანის საშუალო ტემპერატურა არ არის დამოკიდებული შედუღების ძაბვასა და დენის ძალაზე განხილულ ზღვრებში. შედუღების აბაზანის საშუალო ტემპერატურა აღწევს $1770\pm 100$°C. დენის ძალის ან რკალის ძაბვის ზრდა იწვევს გამდნარი ლითონის ოდენობის ცვლილებას.

სითბოს გავრცელების თეორიის საფუძველზეც შესაძლოა მიახლოებით განვსაზღვროთ აბაზანის საშუალო ტემპერატურა. პირველად ასეთი მეთოდი

გამოიყენა ვ. დიატლოვმა, რომელმაც (XII.3) განტოლების ინტეგრირების მეშვეობით გამოიანგარიშა შედუღების აბაზანის საერთო თბოშემცველობა

$$Q_{ა} = \frac{q^2}{4\pi\lambda\upsilon(T_{დნ} - T_0)}. \qquad \text{(XII.16)}$$

$Q_{ა}$ შეფარდება აბაზანის საშუალო წონასთან გვაძლევს აბაზანის ხვედრით თბოშემცველობას

$$S_{ა} = \frac{Q_{ა}}{G_{ა}} = 2C_{მყ}(T_{დნ} - T_0). \qquad \text{(XII.17)}$$

ამასთან, აბაზანის საშუალო ხვედრითი თბოშეცულობა შესაძლოა გამოვსახოთ შემდეგი განტოლებით

$$S_{ა} = C_{მყ}T_{დნ} + C_{მყ}T_0 + (T_{ა} - T_{დნ})\,C_{თხ} + W_{დნ}. \qquad \text{(XII.18)}$$

ჩამოთვლილი განტოლებებიდან ვ. დიატლოვმა მიიღო შემდეგი განტოლება

$$T_{ა} = T_{დნ} + \frac{C_{მყ}(T_{დნ} - T_0) - \omega_{დნ}}{C_{თხ}}, \qquad \text{(XII.19)}$$

რომლის გამოყენებით გამოიანგარიშა აბაზანის საშუალო ტემპერატურა, როცა $T_0 = 20°C$, და მიიღო შემდეგი მნიშვნელობა $T_{ა} = 2450°C$. ეს სიდიდე ძალზე განსხვავდება ექსპერიმენტების საფუძველზე მიღებული სიდიდისაგან. ვასაგებია, რომ ვ. დიატლოვის გამოანგარიშების გამოყენებით მივიღებთ მხოლოდ მიახლოებით შედეგებს.

## § XII.2. შედუღების აბაზანის კრისტალიზაციის თავისებურებანი

ცნობილია, რომ შედუღების აბაზანის თხევადი ლითონის კრისტალიზაციაზე დიდად არის დამოკიდებული შენადუღი ნაკერის როგორც საექსპლოატაციო მახასიათებლები, ასევე მისი ტექნოლოგიური მონაცემები. კრისტალიზაციის ხასიათზე დიდ გავლენას ახდენს გარემო პირობები, ტემპერატურა, ტემპერატურული გრადიენტი, გაცივების სიჩქარე, ელემენტების კონცენტრაცია და სხვა ფაქტები. კრისტალების ჩასახვა და ზრდა საბოლოო ჯამში განსაზღვრავს სხმული ლითონის სტრუქტურას.

შედუღების აბაზანის გამყარებისათვის საჭიროა სპეციფიკური პირობები, კერძოდ: ძირითადი ლითონის ნაწილობრივ გამდნარი მარცვლების არსებობა, რომლებიც კრისტალიზაციის მზა ცენტრებს წარმოადგენენ, შედარებით ცხელი თხევადი ლითონის ახალი ულუფების მიწოდება და თხევადი ლითონის გაცივების დიდი სიჩქარე.

ჩამოთვლილი პირობებიდან ნაკერის სტრუქტურის განმსაზღვრელ ფაქტორს წარმოადგენს ლითონის გაცივების სიჩქარე, რომლის ცვლილების ზღვრები შედუღების დროს ძალზე დიდია, რაც, თავის მხრივ, დამოკიდებულია ნაკერის უბნის სიგრძის ზომებსა და შედუღების პირობებზე. ამგვარად, ნაკერის გაცივების სიჩქარე არსებითად განსხვავდება ფოლადისა და თუჯის სხმულების გაცივების სიჩქარისაგან, რომელიც ჩამოსხმის განსხვავებული პირობების მიხედვით იცვლება 0,2—3 გრად/წმ ზღვრებში. ამასთან, თხელი ფურცლების შედუღებისას გაცივების სიჩქარე აღწევს 30—100 გრად/წმ, რაც თანდათანობით იზრდება ფურ-

ცლის სისქის მატების შესაბამისად. ალუმინის შენადნობის კონტაქტური შედუღების შემთხვევაში შედუღების წერტილის ბირთვში თხევადი ლითონის გაცივების სიჩქარე აღწევს 3000—2000 გრად/წმ.

თხევადი მდგომარეობიდან კრისტალიზაციის სტადიაზე შენადნობის გადასვლის ტემპერატურულ ინტერვალში წარმოებს სითხის დიფუზიური განშრევება მყარი ფაზის წარმოქმნით, რომელიც თავისი შედგენილობით განსხვავდება დარჩენილი თხევადი ფაზისაგან. ეს პროცესი ძირითადად განისაზღვრება კრისტალიზაციის პერიოდში სითხეში მიმდინარე დიფუზიის სიჩქარით, რაც, უპირველეს ყოვლისა, დამოკიდებულია გაცივების სიჩქარეზე.

შენადნობების წონასწორული კრისტალიზაცია მიმდინარეობს ატომების დიფუზიური გადაადგილებით. სწრაფი გაცივება ანელებს დიფუზიის პროცესს, რაც არღვევს კრისტალიზაციის წონასწორულ მიმდინარეობას. პრინციპულად შეიძლება ვთქვათ, რომ გაცივების ძალზე დიდი სიჩქარის შემთხვევაში (როცა სიჩქარე აჭარბებს კრიტიკულს) დიფუზიის პროცესები პრაქტიკულად იხშობა და ამის შედეგად მთელ მოცულობაში წარმოიქმნება ერთგვაროვანი მყარი ლითონი.

რამდენადაც მცირეა შენადნობის კრისტალიზაციის ინტერვალი, იმდენად შენელებულია დიფუზიის პროცესები და მეტია ლითონის მალეგირებელი ელემენტებით გადაჯერების შესაძლებლობა. ყველა ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს კრისტალიზაციის არაწონასწორულ მდგომარეობას.

მეორე ზღვრული წონასწორული მდგომარეობა ხასიათდება ქიმიური ერთგვაროვნებით, რომელიც მიკროსკოპულია ერთფაზოვან და მაკროსკოპული—მრავალფაზოვან შენადნობში. ამგვარად, მიკროსკოპული ერთგვაროვნებით შესაძლოა ხასიათდებოდეს შენადნობები როგორც არაწონასწორულ (უდიფუზიო გამყარების პროცესები), ასევე წონასწორულ მდგომარეობაშიც (მიკრო-და მაკროსკოპული). ყველა სხვა შემთხვევაში არაწონასწორული შენადნობები ხასიათდებიან შედგენილობის არაერთგვაროვნობით.

სხმული შენადნობების, კერძოდ შენადული ნაკერის, მიკროარაერთგვაროვნობის ძირითად მიზეზს წარმოადგენს ერთგვაროვანი ხსნარის განშრევების წყვეტილი პროცესი, რომელიც შედეგია ატომების დიფუზიური გადაადგილების დაუმთავრებლობისა. გამოკრისტალებული მყარი ფაზის ქიმიური შედგენილობა, როგორც წესი, განსხვავდება თხევადი ფაზის საშუალო შედგენილობისაგან. ხსნარის დიფუზიური განშრევება კრისტალიზაციის პროცესში დამოკიდებულია შენადნობის გადაცივების შესაძლებლობაზე. კრისტალიზაციის ინტერვალში გაცივების გარკვეულ დონეზე დიფუზია შესაძლოა მყარ ფაზაში და აგრეთვე, მყარ და თხევად ფაზებს შორის. ამის შედეგად მყარი ფაზის წინა უბნებში მალეგირებელი ელემენტების საწყისი კონცენტრაცია იცვლება, ხოლო შემდგომ, გაცივების შესაბამისად, იცვლება ამ უბნების შედგენილობა მალეგირებელი ელემენტების კონცენტრაციის გათანაბრების მიმართულებით. გაცივების სიჩქარის დაქვეითების შემთხვევაში მყარ ფაზაში მალეგირებელი ელემენტების კონცენტრაციის გრადიენტი თანდათან მცირდება და, როცა გაცივების სიჩქარე მეტისმეტად შემცირდება, მყარი ხსნარის (დენდრიტები) საწყის და საბოლოო დაკრისტალებულ უბნებში აღნიშნული კონცენტრაცია ნულს უთანაბრდება.

ამგვარად, მყარი ხსნარის შედგენილობის არაერთგვაროვნობის მაქსიმუმს შეესაბამება გაცივების უმცირესი სიჩქარე.

არაწონასწორული შენადნობის არაერთგვაროვნობის ხარისხი, გამოსახული, მაგალითად, კონცენტრაციების მაქსიმალურ და მინიმალურ დონეთა სხვაობის

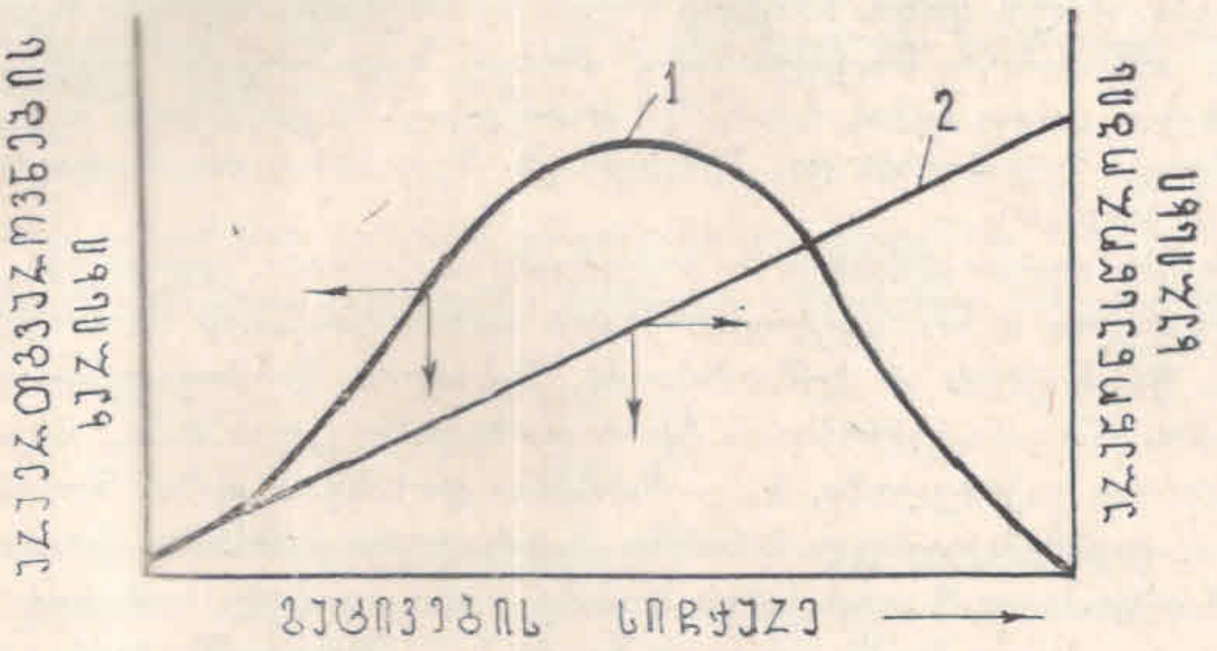
შეფარდებით, საშუალო კონცენტრაციასთან კრისტალიზაციის სიჩქარეზე დამოკიდებულებით, სქემატურად შესაძლოა წარმოვიდგინოთ მრუდის სახით (ნახ. XII.4), თუნდაც ერთი მაქსიმუმით (მრუდი 1).

კრისტალიზაციის პერიოდში შენადნობის არაწონასწორული მდგომარეობის ხარისხი შესაძლოა განვსაზღვროთ თერმოდინამიკური პოტენციალის გადახრით თავისი მინიმალური მნიშვნელობიდან, რომელიც შეესაბამება წონასწორულ მნიშვნელობას

$$\frac{Z_ა - Z_წ}{Z_წ},$$

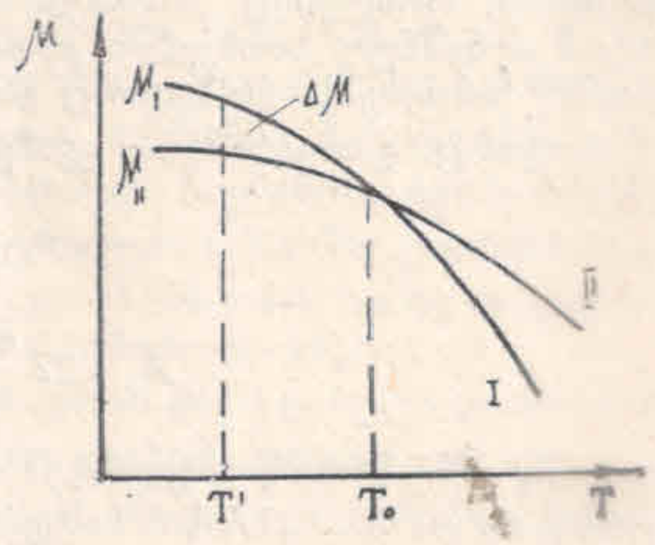
სადაც $Z_ა$ არის არაწონასწორულ მდგომარეობაში თერმოდინამიკური პოტენციალის მნიშვნელობა;

$Z_წ$ — წონასწორულ მდგომარეობაში თერმოდინამიკური პოტენციალის მინიმალური მნიშვნელობა




ნახ. XII.4. არაერთგვაროვნობისა (1) და არაწონასწორობის (2) ხარისხის დამოკიდებულება გაცივების სიჩქარეზე.

არაწონასწორული მდგომარეობის ყველაზე მაღალი ხარისხი შედეგია იმ მდგომარეობისა, რომელიც მიიღება უდიფუზიო გარდაქმნებით. შენადნობის სწრაფი გაცივების დროს მიკრო-და მაკროსტრუქტურების წარმოქმნის თავისებურებანი განაპირობებენ ლითონის მაღალ სიმკვრივეს, ნელი გაცივების შემთხვევაში კი წარმოიქმნება ერთგვარი სიცარიელეები და კრისტალთშორისი სიფხვიერე, რაც ლითონის სიმკვრივეს აქვეითებს. ინტერმეტალოიდური ჩანართები და მინარევები ნელი გაცივების შემთხვევაში გამოიდევნებიან მარცვლების საზღვრებისაკენ, რაც იწვევს ლითონის სიმყიფეს, ხოლო სწრაფი გაცივებისა და კრისტალიზაციის შემთხვევაში მინარევები და ინტერმეტალოიდური ჩანართები უმთავრესად მარცვლის შიგნით თანაბრად არიან გაბნეულნი, რაც ლითონის სიმტკიცის საწინდარია.




ნახ. XII. 5. მოლარული თერმოდინამიკური პოტენციალების ტემპერატურული დამოკიდებულება.

კრისტალიზაციას ადგილი აქვს იმ შემთხვევაში, თუ თხევადიდან მყარ ფაზაში ნივთიერებათა გადასვლას თან სდევს მთელი სისტემის თერმოდინამიკური პოტენციალის შემცირება.

XII.5 ნახაზზე სქემატურად მოცემულია ხსნარისა $\mu_I$ და კრისტალების $\mu_{II}$ თერმოდინამიკური პოტენციალების ტემპერატურული დამოკიდებულება. $T_0$ ტემპერატურაზე, რომელიც შეესაბამება I და II მრუდების გადაკვეთის წერტილს, ფაზები იმყოფებიან წონასწორულ მდგომარეობაში, ე. ი. ამ დროს $\mu_I = \mu_{II}$ და ერთი ფაზიდან მეორეში მოლეკულების გადასვლა არ ცვლის თერმოდინამიკურ პოტენციალს მნიშვნელობას. $T_0$-ოვან ტემპერატურას ეწოდება ნივთიერების დნობის ან კრისტალიზაციის ტემპერატურა. მიუხედავად იმისა, რომ ამ ტემპერატურაზე ნივთიერება არც დნება და არც კრისტალდება. დნობის ტემპერატურის დაბლა, მაგალითად, $T'$ წერტილში, მოლეკულების გადასვლა თხევადიდან მყარ ფაზაში დაკავშირებულია სისტემის თერმოდინამიკური პოტენციალის ცვლილებასთან $\Delta\mu = \mu_{II} = \mu_I$ სიდიდით. ამიტომ $T'$ ტემპერატურაზე მყარი ფაზა იზრდება გადამეტცივებული სითხის ხარჯზე, რადგანაც $\Delta\mu$-ს გააჩნია უარყოფითი ნიშანი. $\Delta\mu$-ს ნიშნის მიხედვით განისაზღვრება სისტემაში პროცესის მიმართულება. ახალის ფაზის ჩასახვის ზრდის შემთხვევაში საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ არა მარტო მოცულობითი, არამედ ზედაპირული ეფექტებიც. საწყისი ფაზიდან ახალი ფაზის ჩანასახში მოლეკულების გადასვლას შესაძლოა მოჰყვეს გამყოფი ზედაპირისა და, შესაბამისად, ზედაპირის თავისუფალი ენერგიის დიდი ცვლილებები.

სისტემის თერმოდინამიკური პოტენციალის საერთო ცვლილება, რომელიც დაკავშირებულია $n$ მოლეკულიდან ახალი ფაზის ჩანასახის წარმოქმნასთან (ან ჩანასახის წარმოქმნის $A$ მუშაობასთან), შესაძლოა წარმოვიდგინოთ როგორც ორი წევრის ჯამი: მოცულობითის $\Delta\mu \cdot n$ და ზედაპირულის $\sigma \cdot S_n$, სადაც $\sigma$ არის ფაზათაშორისი დაჭიმულობა, $S_n$ — ჩანასახსა და საწყის ფაზას შორის გამყოფი ზედაპირი. გადამეტცივებულ ხსნარში კრისტალური ჩანასახის წარმოქმნის მუშაობა $A = \Delta\mu \cdot n + \sigma \cdot S_n$ ჩანასახის ზომაზე დამოკიდებულ სიდიდედ შეიძლება შეფასდეს; თუ მივიღებთ მხედველობაში, რომ $T'$ წერტილში $\Delta\mu$-ს გააჩნია უარყოფითი ნიშანი, ხოლო $\sigma \cdot S_n$ ყოველთვის დადებითია, აბსოლუტური სიდიდით პირველი წევრი იზრდება კუბის პროპორციულად, ხოლო მეორე — $r$ ჩანასახის სწორხაზობრივი ზომების კვადრატის პროპორციულად. $r$-ის ძალზე მცირე მნიშვნელობაზე $A$ ყოველთვის დადებითია და $r$-ის ზრდის შესაბამისად იზრდება, აღებული გადამეტცივებული კრისტალის გარკვეული მნიშვნელობისათვის.

მუშაობა აღწევს მაქსიმალურ მაჩვენებელს და შემდგომ ეცემა, გადადის რა უარყოფითი მნიშვნელობების არეში. $r$-ის უდიდეს მნიშვნელობებზე მეორე წევრი ხდება ძალზე მცირე პირველთან შედარებით და მუშაობა განისაზღვრება მხოლოდ $\Delta\mu$ სიდიდით. გადამეტცივებულ სითხეებში იზრდება მხოლოდ ის ჩანასახები, რომლებიც ხასიათდებიან კრიტიკულზე მეტი ან ტოლი ზომებით. ამიტომ აღნიშნულ სითხეებში კრისტალიზაციის ცენტრები შესაძლოა წარმოადგენდნენ ჩანასახებს, რომელთაც გააჩნიათ $r_k$-ზე მეტი ზომები.

როგორც გაანგარიშება გვიჩვენებს, კუბური ფორმის ჩანასახებისათვის

$$r_k = -\frac{2\sigma T_0 M}{\lambda A T \rho}, \qquad \text{(XII.20)}$$

$$A_k = 32\,\frac{\sigma^3 \cdot T_0^2}{\lambda^2 \Delta T^2} \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^2, \qquad \text{(XII.21)}$$

სადაც $T_0$ არის წონასწორული ტემპერატურა; $\lambda$ დნობის სითბოა; $M$ — მოლეკულური წონა და $\rho$ — ჩანასახის სიმკვრივე. ჩანასახების სხვა წონასწორულ ფორმაში გადასვლისას იცვლება მათი რიცხობრივი კოეფიციენტები, ხოლო $A_k$-ს დამოკიდებულება $\sigma$-სა და $\Delta T$-თან რჩება უცვლელი.

ამგვარად, გადამეტცივებულ სითხეებში კრისტალიზაციის ცენტრების ან კრიტიკული ზომების მქონე ჩანასახების წარმოქმნა დამოკიდებულია $A_k$ მუშაობის დახარჯვაზე. სწორედ ამ მდგომარეობით აიხსნება სითხეების გადამეტცივების შედარებითი მდგრადობა და თვით $A_k$ სიდიდე მიღებულია ამ მდგომარეობის მდგრადობის საზომად. კრისტალიზაციის წერტილის მახლობლად $A_k$ სიდიდე აღწევს დიდ მნიშვნელობებს, რის საფუძველზეც გადამეტცივებული მდგომარეობა აღმოჩნდება ძალზე მდგრადი.

ცნობილია, რომ ფოლადის სხმულში კრისტალიზაციით წარმოიქმნება ძალზე მცირე მარცვლების შემცველი გარე ფენა, რომელიც კრისტალდება შედარებით დიდი გადამეტცივების შედეგად. შემდგომი პროცესი მიმდინარეობს გაცივების უფრო მცირე სიჩქარეების პირობებში, ვიდრე შეღუღებისას. სუფთა ლითონებისა და შენადნობების (რომელთაც კრისტალიზაციის მოკლე ინტერვალი ახასიათებთ) სხმულის გამყარებული სისქის $x$-ის ცვლილება შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ცნობილია, მიახლოებით შემდეგი სახით

$$x = k\sqrt{\tau}, \qquad \text{(XII.22)}$$

სადაც $\tau$ არის გამყარების დრო; $k$ გამყარების კოეფიციენტი.

გამყარების სიჩქარის ცვლილება შესაძლოა გამოისახოს შემდეგი განტოლებით

$$v = \frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{\tau^{3/2}}. \qquad \text{(XII.23)}$$

ე. ი. გამყარების სიჩქარე უნდა მცირდებოდეს პერიფერიიდან სხმულის ცენტრისაკენ. პრაქტიკაში სხმულის გამყარების სიჩქარე ჯერ საგრძნობლად ეცემა, ხოლო გარკვეული დროის შემდეგ იზრდება.

შენადნობ ნაკერში, როგორც წესი, კრისტალიზაციის პროცესი იწყება ნაწილობრივ გალღობილი მარცვლებიდან, რომლებიც გაბნეულნი არიან ძირითადი ლითონისა და ნაკერის გარდამავალ უბანში, ამდენად აღნიშნული მარცვლები წარმოადგენენ ერთგვარ მზა ცენტრებს, საიდანაც კრისტალიზაცია ძალზე სწრაფად მიმდინარეობს მცირე გადამეტცივებისა და გახურებული თხევადი ლითონის ულუფების დროდადრო მიწოდების პირობებში. შენადნობ ნაკერში ძალზე ცხელი ლითონის ულუფების მიწოდება განაპირობებს ნაკერის ფენებად გამყარებას.

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, შედუღების თხევადი აბაზანის კრისტალიზაცია მიმდინარეობს განსაკუთრებულ პირობებში, რომელთაგანაც შეიძლება ჩამოვთვალოთ შემდეგი: ა) მძლავრი სითბოს წყაროს ზემოქმედება; ბ) კრისტალიზაციის ფრონტის გადაადგილება სითბოს წყაროს გადაადგილების შესაბამისად, გ) აბაზანაში შელღობის საზღვარზე ძირითადი ლითონის მარცვლების სახით კრისტალიზაციის ცენტრების არსებობა: დ) აბაზანაში საგრძნობი ტემპერატურული გრადიენტის არსებობა; ე) აბაზანის ცენტრალურ ნაწილში ლითონის გადახურება:) ვ) ლითონის აბაზანის საგრძნობი არევა; ზ) აბაზანის მცირე მოცულობა, თხევად მდგომარეობაში ლითონის ხანმოკლე არსებობა და სხვა.

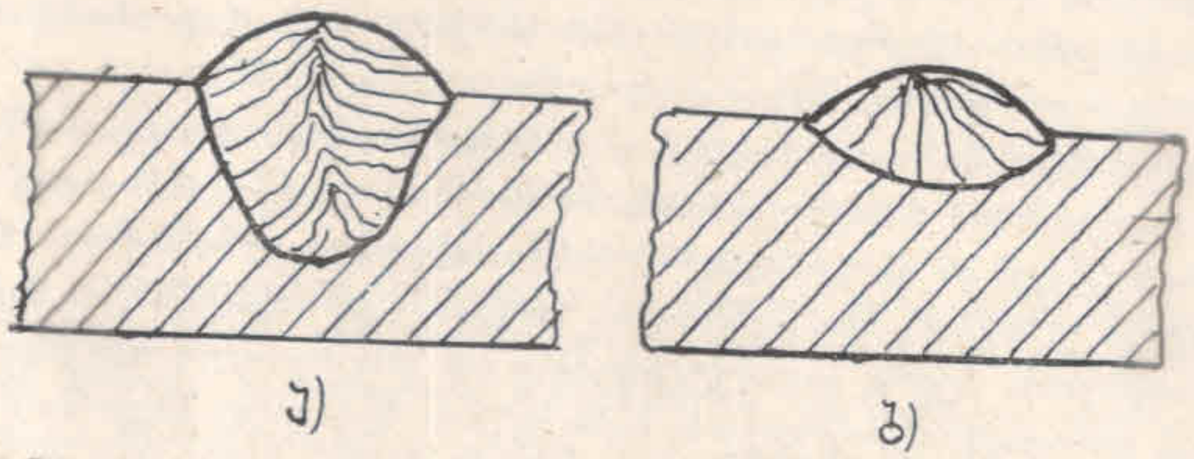
გარდა ამისა, ხშირად დნობით შედუღების დროს დადუღებული და ძირითადი ლითონების ქიმიური შედგენილობანი განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, რაც იმთავითვე იწვევს აბაზანის თხევადი ლითონის არაერთგვაროვნობას. სითბოს განუწყვეტელი მიწოდება აბაზანაში, რომლის პერიფერიებშიც მიმდინარეობს კრისტალიზაცია, ცვლის კრისტალების ზრდის კანონზომიერების სურათს. ამასთან დაკავშირებით მყარი და თხევადი ფაზების გამყოფ საზღვარზე კრისტალი-

ზაციის ფრონტს, ერთი მხრივ, მყარი ლითონი ართმევს სითბოს, მეორე მხრივ კი, ხდება აბაზანის მხრიდან სითბოს მიწოდება. მყარი ლითონის მიერ სითბოს გაცემა მიახლოებით უკუპროპორციულია ფაზათა გამყოფი საზღვრის მახლობლად მდებარე მყარი ლითონის ტემპერატურის გრადიენტისა.

შედუღების აბაზანის კრისტალიზაცია მიმდინარეობს პერიოდულად — გარკვეული შეყოვნებით, რაც გამოწვეულია დროდადრო მისი გაცივებით. პირველი ფენის კრისტალიზაციისთანავე ლითონის გაცივება რამდენადმე ყოვნდება კრისტალიზაციის ფარული სითბოს გამოყოფის შედეგად. პირველი ფენის ზედაპირს გააჩნია სითბოს არინების (წართმევის) ზედაპირის შესაბამისი ფორმა. სითბოს უწყვეტი არინების შედეგად რამდენადმე შეყოვნდება რა კრისტალიზაცია, იგი კვლავ იწყება თხევადი ლითონის სიღრმეში (მეორე ფენაში და ა. შ.), თხევადი ლითონის მთლიანად გამყარებამდე.

შენადნობ ნაკერში დაკრისტალებული ფენების სისქე შესაძლოა იცვლებოდეს მილიმეტრის მეათედი ნაწილიდან რამდენიმე მილიმეტრამდე. ყოველივე ეს დამოკიდებულია თხევადი ლითონის აბაზანის მოცულობასა და სითბოს არინების პირობებზე. დაკრისტალებული ფენების ყველაზე დიდი სისქე შეიმჩნევა ელექტროწიდური შედუღების შედეგად მიღებულ ნაკერში.

ძირითადად შენადნობი ნაკერები ხასიათდებიან ტრანსკრისტალური (მიმართული) მაკროსტრუქტურით. კრისტალიზაციის ყოველი შემდგომი ფენის სვეტისებრი კრისტალები წარმოადგენენ მათ წინა (ქვემო) ფენებში არსებული კრისტალიტების გაგრძელებას. ამის შედეგია, რომ კრისტალიტები ფენიდან ფენაში ერთმანეთთან ძეზრდილი სახით გადადიან.




ნახ. XII.6. შედუღების რეჟიმების გავლენა ნაკერში კრისტალების მიმართულებაზე: ა) — მაღალი დენის ძალისა და დაბალი ძაბვის დროს; ბ) —დაბალი დენის ძალისა და მაღალი ძაბვის დროს.

ტრანსკრისტალურ მაკროსტრუქტურას უმთავრესად ადგილი აქვს იმ შემთხვევაში, როცა ნაკერის მაკროსტრუქტურა დეზორიენტირებული და წვრილად დაქუცმაცებული ხასიათისაა.

ყოველი კრისტალის (დენდრიტის) ღერძი უმთავრესად არ არის სწორხაზოვანი, იგი რამდენადმე გადახრილია ნაკერის წვეროსაკენ. დენდრიტების მიმართულება ძირითადად დამოკიდებულია თხევადი და მყარი ლითონის გამყოფი ზედაპირის თვისებებზე, რაც, თავის მხრივ, დამოკიდებულია შედუღების რეჟიმებზე: როცა რკალის ძაბვა მუდმივია და შედუღების დენის ძალა მაღალი, ან დენის ძალა მუდმივია და რკალის ძაბვა — მცირე, შედუღების აბაზანის სიგანის ფარდობა სიღრმესთან (ნაკერის ფორმის კოეფიციენტი) მცირდება. ამასთან, კრისტალები იზრდებიან ძირითადი ლითონიდან ერთმანეთის მიმართულებით. როცა ძაბვა მუდმივია და დენის ძალა მცირე, ან მუდმივია დენის ძალა და ძაბვა მაღალი,

აბაზანის სიგანის შეფარდება სიღრმესთან იზრდება. ამასთან, კრისტალები იზრდებიან ძირითადი ლითონებიდან ნაკერის წვეროსაკენ (ნახ. XII. 6,ბ). დადგენილია, რომ განიერი და არაღრმა ნაკერი უფრო მეტად მდგრადია ბზარების წარმოქმნის მიმართ, ვიდრე ვიწრო და ღრმა.

ნაკერის კრისტალების ზრდის მიმართულება დამოკიდებულია აგრეთვე შედუღების აბაზანის ზედაპირიდან სითბოს არინების ინტენსიურობაზე. აბაზანის ზედაპირის შენელებული გაცივების შემთხვევაში კრისტალების (დენდრიტების) ზრდა მიმდინარეობს ამ ზედაპირის მიმართულებით და ზედაპირი იღებს ჩაღუნულ სახეს.

მაგალითად, ფლუსის ქვეშ შედუღების შემთხვევაში შედუღების აბაზანის ზედაპირიდან სითბოს წართმევა მიმდინარეობს გაცილებით დაბალი ინტენსიურობით, ვიდრე ღია რკალით შედუღების შემთხვევაში.

ფლუსის ქვეშ შედუღებისას შედუღების აბაზანის ზედაპირიდან სითბოს არინების სიჩქარის შემცირება და, მით უმეტეს, მზარდი კრისტალების თავზე (ზემოთ) ცხელი ლითონისა და წიდის თხევად მდგომარეობაში ხანგრძლივად ყოფნა ხელს უწყობს გამყარების პროცესში მყოფი აბაზანიდან არალითონური ჩანართებისა და აირის ბუშტულების სრულყოფილად ამოტივტივებასა და მოცილებას. ასეთ პირობებში სვეტისებრი კრისტალების დენდრიტების ზომები იზრდება, რის შედეგადაც ნაკერის ლითონის დარტყმითი სიბლანტე დაბლა ეცემა. დენდრიტების მსხვილი და დიდი ზომებით ხასიათდებიან ელექტროწიდური მეთოდით შედუღებული ნაკერები.

შენადუღი ნაკერის სტრუქტურის დაქუცმაცებისათვის თხევად აბაზანაში შეყავთ ელემენტები — მოდიფიკატორები (მაგალითად, ალუმინი, ტიტანი, ვანადიუმი და სხვა). რომლებიც ასრულებენ კრისტალიზაციის ცენტრების როლს და ამასთანავე ამუხრუჭებენ კრისტალების ზრდის სიჩქარეს ზედაპირულ-აქტიური ჟფსკის შემოკვრის შედეგად. მოდიფიკატორის მეშვეობით ნაკერში პირველადი კრისტალები იღებენ დეზორიენტირებულ მიმართულებას.

ნაკერის სტრუქტურის დაწვრილმანება შესაძლოა აგრეთვე ულტრაბგერების გამოყენებით, თხევადი აბაზანის მექანიკური ვიბრაციით და ა. შ.

შენადუღ ნაკერში შეიმჩნევა მინარევების ლიკვაცია, რომელიც შესაძლოა იყოს ზ ო ნ ა ლ უ რ ი (ნაკერის განივკვეთში მინარევების არათანაბარი განაწილება) და შ ი გ ა კ რ ი ს ტ ა ლ ი ტ უ რ ი ანუ დ ე ნ დ რ ი ტ უ ლ ი (კრისტალში მინარევების არათანაბარი განაწილება). ლიკვაცია გამოწვეულია ნაკერის ლითონში ისეთი მალეგირებელი ელემენტებისა და მინარევების არსებობით, რომლებიც საერთოდ უხსნადი არიან ან ხასიათდებიან განსაზღვრული ხსნადობით თხევად ლითონში გამყარების ტემპერატურაზე. ასეთ ელემენტებად შეიძლება მოგვევლინონ გოგირდი, ფოსფორი, ნახშირბადი და სხვა. ისეთ შენადნობებში, რომლებშიც მიიღებიან უწყვეტი მყარი ხსნარები (მაგალითად, რკინა-ქრომი, რკინა-ნიკელი; რკინა-ვანადიუმი და სხვა), ლიკვაციის მოვლენას ადგილი არა აქვს.

ნაკერის ლითონში ზონალური ლიკვაცია გამოწვეულია პერიფერიულ და ცენტრალურ ზონებში არაერთდროული კრისტალიზაციით.

ნაკერის პერიფერიული ზონის ლითონი, რომელიც პირველ რიგში მყარდება, შეიცავს მალიკვიებელი მინარევების მინიმალურ რაოდენობას, ხოლო დანარჩენ თხევად ხსნარში მინარევების რაოდენობა იზრდება. დენდრიტების ზრდის პროცესში მინარევებით გამდიდრებული თხევადი ხსნარი მიიდევნება ნაკერის

ცენტრისაკენ, რის გამოც საბოლოოდ ნაკერის შუაში გამყარებული ლითონი შეიცავს მინარევების ყველაზე დიდ რაოდენობას და წარმოქმნის ეგრეთწოდებულ ნაკერის შესუსტებულ ზონას. ნაკერის განივკვეთის შემცირებით შედუღების აბაზანის გაცივებისა და კრისტალიზაციის სიჩქარე იმდენად იზრდება, რომ მარჩებიან კრისტალების დენდრიტშორის სივრცეში. ამის შედეგად ნაკერის სხვადასხვა ზონაში მინარევები თანაბრადაა განაწილებული.

ლიკვირებელი მინარევები ველარ ასწრებენ ნაკერის ცენტრისაკენ გადასვლას და

შიგაკრისტალური დენდრიტული ლიკვაციის არსი იგივეა, რაც ზონალურის. ნაკერის ლითონის გამყარებისას წარმოქმნილი პირველი ელემენტარული კრისტალები, რომლებიც ჯერ ღერძს და შემდგომ დენდრიტის ტოტებს წარმოადგენენ, შეიცავენ მინარევების მცირე რაოდენობას, ვიდრე საწყისი თხევადი ხსნარი. დენდრიტების ტოტების ზრდისას თხევადი ხსნარი, რომელიც იმყოფება ღერძებს შორის მოთავსებულ სივრცეში, მდიდრდება მინარევებით და მყარდება საბოლოო მომენტში. ამის შედეგად წარმოქმნილი კრისტალები (დენდრიტები) ჭიმიური შედგენილობით არაერთგვაროვანია: დენდრიტის საწყისი და ცენტრალური ნაწილი შედგება გაცილებით სუფთა მყარი ხსნარისაგან, ხოლო დენდრიტშორისი სივრცე და განსაკუთრებით მისი სასაზღვრო ზონები ძალზე გაჭუჭყიანებულია მინარევებისაგან. ამგვარად, აბაზანის გაცივების სიჩქარის ზრდას მივყავართ შიგაკრისტალიტური ლიკვაციის ხარისხის შემცირებისაკენ.

## § XII.3. შენადნობი ნაკერის სტრუქტურა

შენადნობ ნაკერში არჩევენ მიკრო-და მაკროსტრუქტურას, მაკროსტრუქტურაში იგულისხმება ისეთი სტრუქტურა, რომელიც შეგვიძლია დავინახოთ შეუიარაღებელი თვალით ან მცირედ (დაახლოებით 30-ჯერ) გადიდებითაც.

ისეთ სტრუქტურას, რომელიც მოითხოვს 60÷100-ჯერ ან მეტად გადიდებას, მ ი კ რ ო ს ტ რ უ ქ ტ უ რ ა ე წ ო დ ე ბ ა.

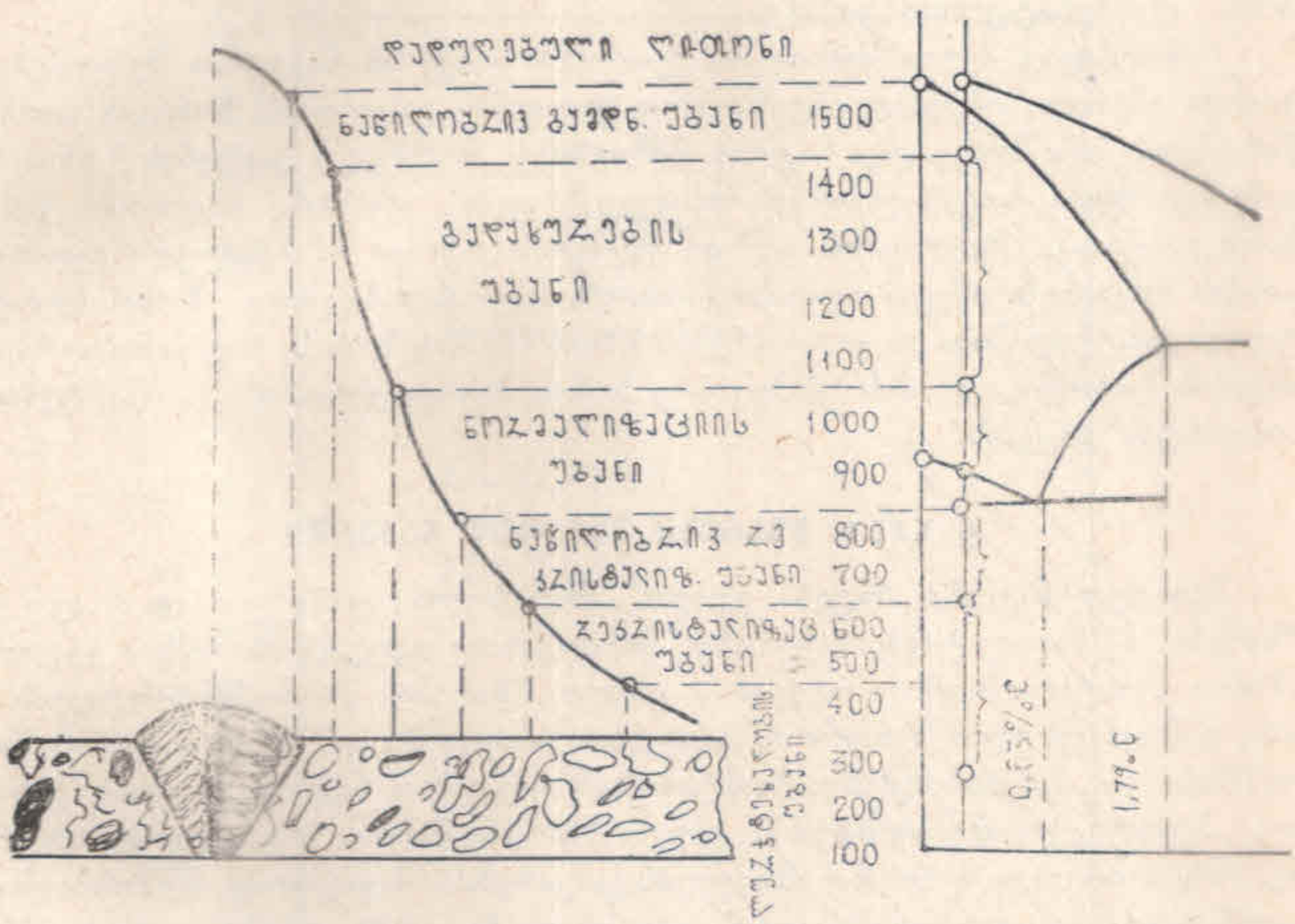
როგორც აღვნიშნეთ, მაკრო-და მიკროსტრუქტურები პირველადი ან მეორეულია. პირველადი სტრუქტურა წარმოიქმნება ხსნარების გამყარების პროცესში, მეორეული სტრუქტურა კი მიიღება ფაზური გარდაქმნების შედეგად (მაგალითად, $\gamma \rightarrow \alpha$ გარდაქმნები). შენადნობი ნაკერები, რომლებიც მიიღებიან ელექტროკალური და ელექტროწიდური შედუღებით, ხასიათდებიან სტრუქტურათა კომპლექსით: დადუღებული ლითონისა და ძირითადი ლითონის სტრუქტურებით, რომლებმაც შედუღების პროცესში განიცადეს გახურება. ამგვარად, შენადნობი შეერთება შედგება ძირითადი (შესადუღი) ლითონის, ნაკერის მიმდებარე ზონისა და შენადნობი ნაკერის სტრუქტურებისაგან. ცალკეულ ზონებად ასეთი დაყოფა აიხსნება იმით, რომ ნაკერისა და მისი მიმდებარე ზონის სტრუქტურა და თვისებები არსებითად განსხვავდებიან ძირითადი ლითონის სტრუქტურისაგან. შენადნობი ნაკერისა და მიმდებარე ზონის სტრუქტურული ცვლილება სქემატურად ნაჩვენებია XII.7 ნახაზზე.

განვიხილოთ შენადნობი ნაკერის ცალკეული უბნების სტრუქტურები ლითონის დნობით შედუღების დროს. დ ა დ უ ღ ე ბ უ ლ ი ლ ი თ ო ნ ი ს უ ბ ა ნ შ ი სვეტისებრი კრისტალები მიმართულია არასრული დნობის არესა და დადუღებულ ლითონს შორის არსებული გარდამავალი ზონიდან ნაკერის ღერძისაკენ. ამდენად, აღნიშნულ უბანს სვეტისებრი აღნაგობა ახასიათებს. კრისტალთაგან თითოეული შედგება ცალკეული დენდრიტებისაგან. დენდრიტების ჯგუფები, რომელთაც გამოკვეთილი საზღვრები აქვთ, ქმნიან სვეტისებრ კრისტალებს.

ნაკერის ფესვში. გარდამავალ ზონასთან ახლოს, დენდრიტები ანუ სვეტისებრი კრისტალები მინიმალურად არიან განშტოებულნი.

რკინის ფუძის მქონე ფოლადებისა და შენადნობების შედუღების შემთხვევაში სვეტისებრი კრისტალების მეორეული სტრუქტურა წარმოადგენს თანაბრად განაწილებული პერლიტის უბანს, რომელიც შემოსაზღვრულია ფერიტის თხელი ზოლით.

ა რ ა ს რ უ ლ ი გ ა დ ნ ო ბ ი ს უ ბ ნ ი ს სტრუქტურა ხასიათდება ჭიმური არაერთგვაროვნობით. ამ უბნის მეორეული სტრუქტურა გვაგონებს ვიდმანშტეტურს. მისი სიგანე დიდი არაა (0,1—0,55 მმ). უბნის ტემპერატურულ ზღვარს წარმოადგენს 1500—1400°C. 1500° C-მდე ხურდება უშუალოდ ნაკერთან გარდამავალი ზოლი.




ნახ. XII.7. შენადნობ ნაკერსა და მიმდებარე ზონაში სტრუქტურული ცვლილების სქემა.

გ ა დ ა ხ უ რ ე ბ ი ს უ ბ ა ნ შ ი ხშირად წარმოიქმნება ვიდმანშტეტური მსხვილმარცვლოვანი სტრუქტურა, რის გამოც ლითონი მოკლებულია პლასტიკურობასა და დარტყმით სიბლანტეს. ამიტომ ამ უბნის შემცირება პრაქტიკულად აუცილებელია, რისთვისაც ადიდებენ შედუღების სიჩქარეს ან შედუღებას აწარმოებენ რამდენიმე ფენით. ამ ზონის სიგანე ხშირად აღწევს 3÷4 მმ და ზოგჯერ მეტს; ტემპერატურულ ზღვარს წარმოადგენს 1400÷1100°C.

ნ ო რ მ ა ლ ი ზ ა ც ი ი ს უ ბ ა ნ ი ხასიათდება წვრილმარცვლოვანი აღნაგობით. მისი სიგანე დამოკიდებულია ნაკერის ზომებზე და იცვლება 0,2-დან 4—5 მმ-მდე. მის ტემპერატურულ ზღვრებს შეადგენს 1100—900°C.

ა რ ა ს რ უ ლ ი გ ა დ ა კ რ ი ს ტ ა ლ ე ბ ი ს უ ბ ა ნ შ ი ძირითადი ლითონის მარცვალთა გარკვეული ნაწილი ინარჩუნებს თავის აღნაგობას. მაგალითად, ფერიტის მარცვლები არ გადაკრისტალდებიან. ამ ზონის სიგანეა 0,1—5 მმ, ხოლო ტემპერატურული ინტერვალი 900—700°C.

რეკრისტალიზაციის უბნები ძირითადად წარმოიქმნებიან დეფორმირებული ფოლადების შედუღების შემთხვევაში. ამ უბნის სიგანეა 0,1—1,5 მმ, ხოლო ტემპერატურული ზღვრები — 700—500°C.

ლურჯმეტეხობის უბანი მდებარეობს რეკრისტალიზაციის უბნის შემდეგ, მისი სტრუქტურა არაფრით განსხვავდება საწყისი — ძირითადი ლითონის სტრუქტურისაგან. ამ უბანში გახურების ტემპერატურა აღწევს 200÷400°C.

თერმული გავლენის ზონის სიგანე და მისი ცალკეული უბნების ზომები, აგრეთვე ლითონის მაქსიმალური სისალე დამოკიდებულია გახურებისა და გაცივების პირობებზე, რომლებიც თავის მხრივ განისაზღვრებიან შედუღების დენით, რკალის ძაბვით, შედუღების სიჩქარით, შესადუღი ლითონის სისქით, გარემო არის ტემპერატურითა და სხვა.

რამდენადაც მეტია შესადუღი ლითონის სისქე ან ნაკლებია შედუღების გრძივი ენერგია, იმდენად ინტენსიურია ლითონის გახურების ზონიდან სითბოს წართმევა, რის შედეგადაც ნაკერის მიმდებარე თერმული გავლენის ზონის სიგანე მცირდება, ხოლო ლითონის სისალე იზრდება. ამასთან, ნაკეთობის წინასწარი გახურება, შედუღების გრძივი ენერგიის გაზრდა ან შესადუღი ლითონის სისქის შემცირება იწვევს თვით ნაკერისა და ნაკერის მიმდებარე ზონის სტრუქტურის გამსხვილებასა და გადახურების უბნის სიგანის ზრდას, რაც განაპირობებს ნაკერის ლითონისა და მისი მიმდებარე ზონის პლასტიკურობისა და დარტყმითი სიბლანტის დაცემას.

## § XII.4. ბზარები შენადუღ ნაკერში

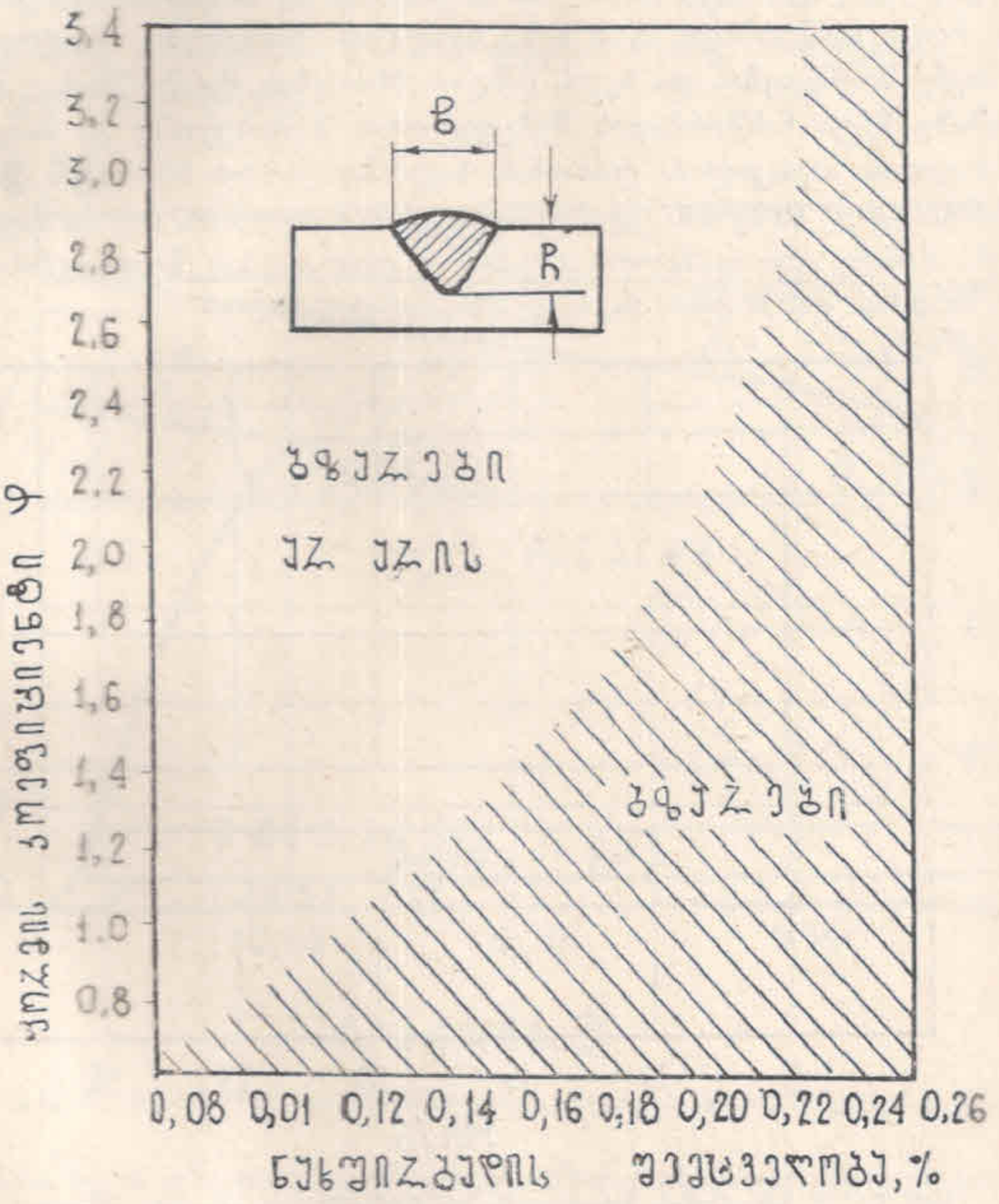
შენადუღ ნაკერში ჩნდება ეგრეთ წოდებული ცხელი და ცივი ბზარები. აქ მაღალ ტემპერატურაზე წარმოქმნილ დეფექტებს შორის ყველაზე ხშირია კრისტალთშორისი რღვევა — ცხელი ბზარების წარმოქმნა. რღვევის ეს სახე დამოკიდებულია შენაერთის გაცივების პროცესში გამჭიმავი ძაბვების წარმოქმნასა და განვითარებაზე, რომლის ზემოქმედებით ნაკერის ლითონი განიცდის პლასტიკურ დეფორმაციას. ცხელი ბზარები წარმოიქმნება ტემპერატურაზე, როცა თხევადი ლითონი ამთავრებს გამყარებას. მაგალითად, ნახშირბადიანი საკონსტრუქციო ფოლადებისათვის იგი შეადგენს 1200—1350°C. ცხელი ბზარები, როგორც წესი, გადიან კრისტალებს შორის არსებულ საზღვარზე და იწვევენ ლითონის კრისტალთშორის რღვევას. ცივი ბზარები კი ჩნდება კრისტალშიგა რღვევის შედეგად; ისინი გადაკვეთენ როგორც ლითონის მარცვლებს, აგრეთვე მარცვლის საზღვრებსაც.

ცხელი ბზარების წარმოქმნა დაკავშირებულია ნაკერში კრისტალიზაციის პროცესის ხასიათზე, კრისტალური სტრუქტურის სახეზე (სვეტისებრი მსხვილმარცვლოვანი, წვრილმარცვლოვანი და ა. შ.), შიგა კრისტალური ლიკვაციის განვითარების ხარისხზე, ნაკერში ძაბვების წარმოქმნასა და ზრდაზე.

ნაკერის ღერძის მიმართ ცხელი ბზარები შეიძლება იყოს გრძივი და განივი. გრძივი ბზარები განლაგებულნი არიან ნაკერის ღერძის მიმართულებით კრისტალების პირაპირზე ან მეზობელ კრისტალებს შორის. განივი ცხელი ბზარები გადიან მხოლოდ მეზობელ კრისტალებს შორის ნაკერის ღერძის პერპენდიკულარულ სიბრტყეში. ცხელი ბზარები განლაგებული არიან ნაკერის ზედაპირის ქვეშ ან ამოდიან ზედაპირზე. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში ბზარის ზედაპირი დაფარულია ჟანგეულის თხელი ფენით.

უბზარო ნაკერის მიღების უნარიანობას, ე. ი. ნაკერის ლითონის ან მისი მიმდებარე ზონის მიღების უნარიანობას შედუღების პროცესში მაღალ ტემპერატურაზე ეწოდება შ ე დ უ ღ ე ბ ი ს ტ ე ქ ნ ო ლ ო გ ი უ რ ი ს ი მ ტ კ ი ც ე.

ბზარებისადმი მიდრეკილებაზე დიდ გავლენას ახდენს დადუღებული ლითონის ანუ ნაკერის ფორმის კოეფიციენტი, რომელიც განსაზღვრავს პირველადი კრისტალების განლაგებასა და ორიენტაციას. დადგენილია, რომ ნაკერის ფორმის კოეფიციენტის (სიგანის შეფარდება სიღრმესთან) ზრდით მატულობს ბზარებისადმი მიდრეკილება. XII. 8 ნახაზზე, მოცემული გრაფიკის მიხედვით, ნაკერის ფორმის კოეფიციენტის გაზრდით 0,9-დან 2,2-მდე შეგვიძლია გავზარდოთ ნახშირბადის შემცველობა ნაკერის ლითონში 0,08-დან 0,18 %-მდე ნაკეთობის წინასწარი

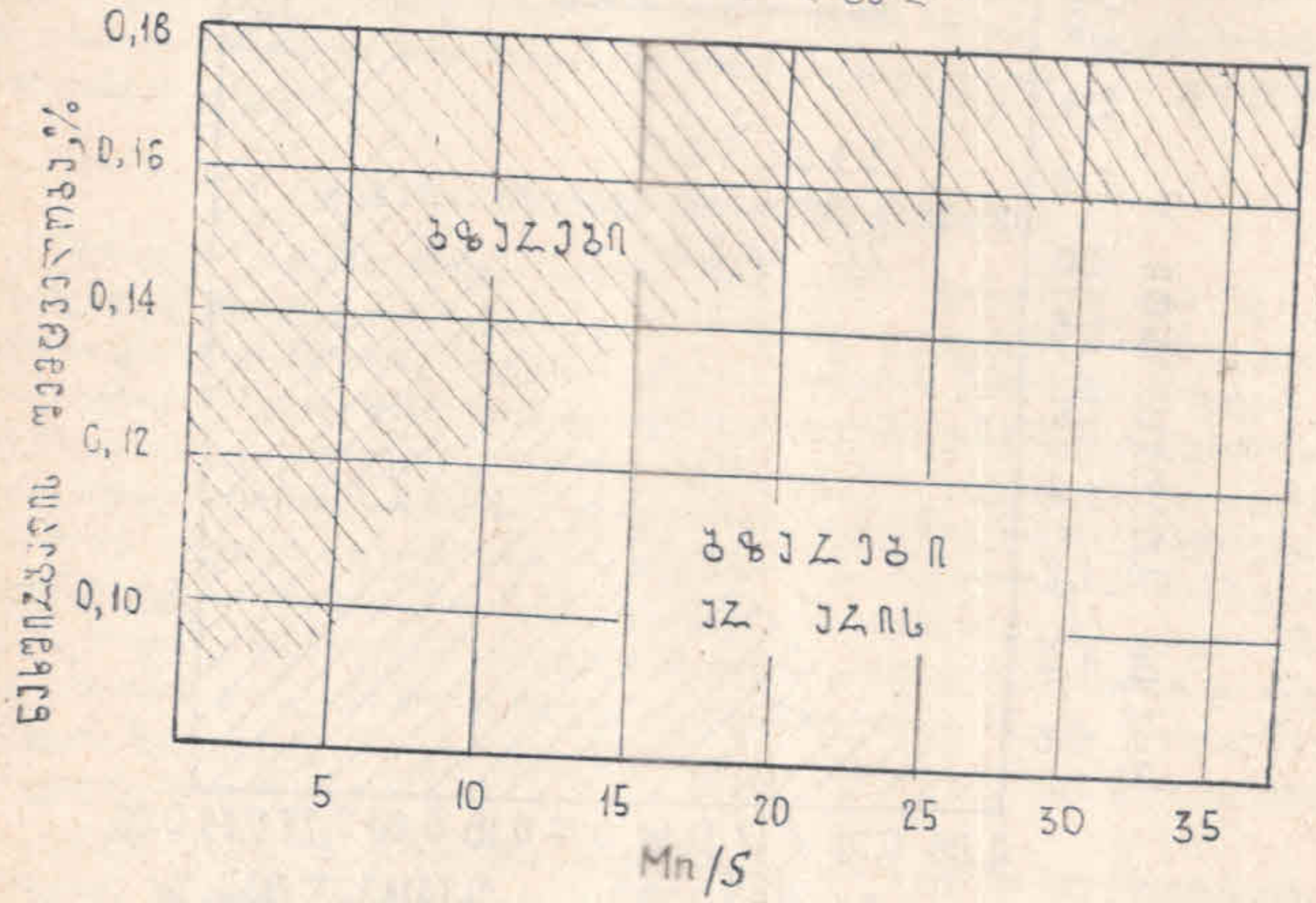



ნახ. XII. 8. ნაკერის ფორმის კოეფიციენტსა და მასში ნახშირბადის კრიტიკულ შემცველობას შორის დამოკიდებულება, რომლის დროსაც წარმოიქმნება ცხელი ბზარები.

გახურების გარე შედუღებისას. ს. ოსტროვსკაიამ დაადგინა, რომ ნაკერში ცხელი ბზარების წარმოქმნა დიდად არის დამოკიდებული მასში ნახშირბადის შემცველობაზე. თ. სლუცკაიამ, გ. ნიკოლაევმა და ნ. პროხოროვმა გვიჩვენეს, რომ ნაკერში, რომელიც გოგირდის მცირე რაოდენობას შეიცავს (≤0,01%), ბზარები არ წარმოიქმნება მაშინაც კი, როცა მასში ნახშირბადის შემცველობა 0,4—0,6%

აღწევს. დადგენილია აგრეთვე, რომ ნაკერში, როცა იგი ნახშირბადის ძალზე მცირე რაოდენობას შეიცავს (≤0,03%C), გოგირდის მაღალი (0,09%S) შემცველობაც კი არ იწვევს ბზარების წარმოქმნას. ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ ცხელი ბზარები წარმოიქმნება ნახშირბადისა და გოგირდის ერთდროული მოქმედებით.

ცხელი ბზარების თავიდან აცილებას ხელს უწყობს მანგანუმის არსებობა ნაკერში; კერძოდ, როცა ნაკერი შეიცავს მანგანუმსა და გოგირდს გარკვეული ფარდობით. XII.9 ნახაზზე ნაჩვენებია გრაფიკი, რომელიც მიღებულია მკვლევართა ერთი ნაწილის მიერ ჩატარებული ცდების შედეგების შეჯამების საფუძველზე. გრაფიკი ეხება სხვადასხვა ფლუსის ქვეშ შედუღებულ ნაკერს, რომლის ფორმის კოეფიციენტია 1,4—1,6. ამ მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ ნაკერში, როცა ნახშირბადი 0,16%-ზე ნაკლებია, მანგანუმი ანეიტრალებს გოგირდის მავნე მოქმედებას და ხელს უშლის ბზარების წარმოქმნას. აღნიშნულ რაოდენობაზე მეტი ნახშირბადის შემცველობის შემთხვევაში კი მანგანუმს არძალუძს თავიდან აგვაცილოს ლითონის ნაკერში ცხელი ბზარების წარმოქმნა. ი. ფრუმინისა და დ. რაბკინის ცდების შედეგებმა ნათელჰყო, თუ რა მავნე გავლენას ახდენს მინარევები დაბალლეგირებული ფოლადების შედუღების დროს — ცხელი ბზარების წარმოქმნა ასეთ დროს გარდაუვალია.




ნახ. XII.9. მანგანუმის, გოგირდისა და ნახშირბადის გავლენა ცხელი ბზარების წარმოქმნაზე.

ნაკერში ჟანგბადის არსებობა არავითარ გავლენას არ ახდენს ცხელი ბზარების წარმოქმნაზე. ცნობილია, რომ ფლუსის ქვეშ შედუღებით მიღებული ნაკერის ლითონში ჟანგბადის შემცველობა არ აღემატება 0,04—0,05%; ხარისხიანი ელექტროდებით შედუღებისას იგი შეადგენს 0,4—0,6%; მასტაბილიზებელი დაფარული ელექტროდებით შედუღებისას იგი აღწევს 0,12—0,14%, ამიტომაც ამ უკანასკნელ შემთხვევაში, როგორც პრაქტიკიდანაა ცნობილი, ნაკერში ნაკლებად წარმოიქმნება ცხელი ბზარები. ივარაუდება, რომ ჟანგბადის

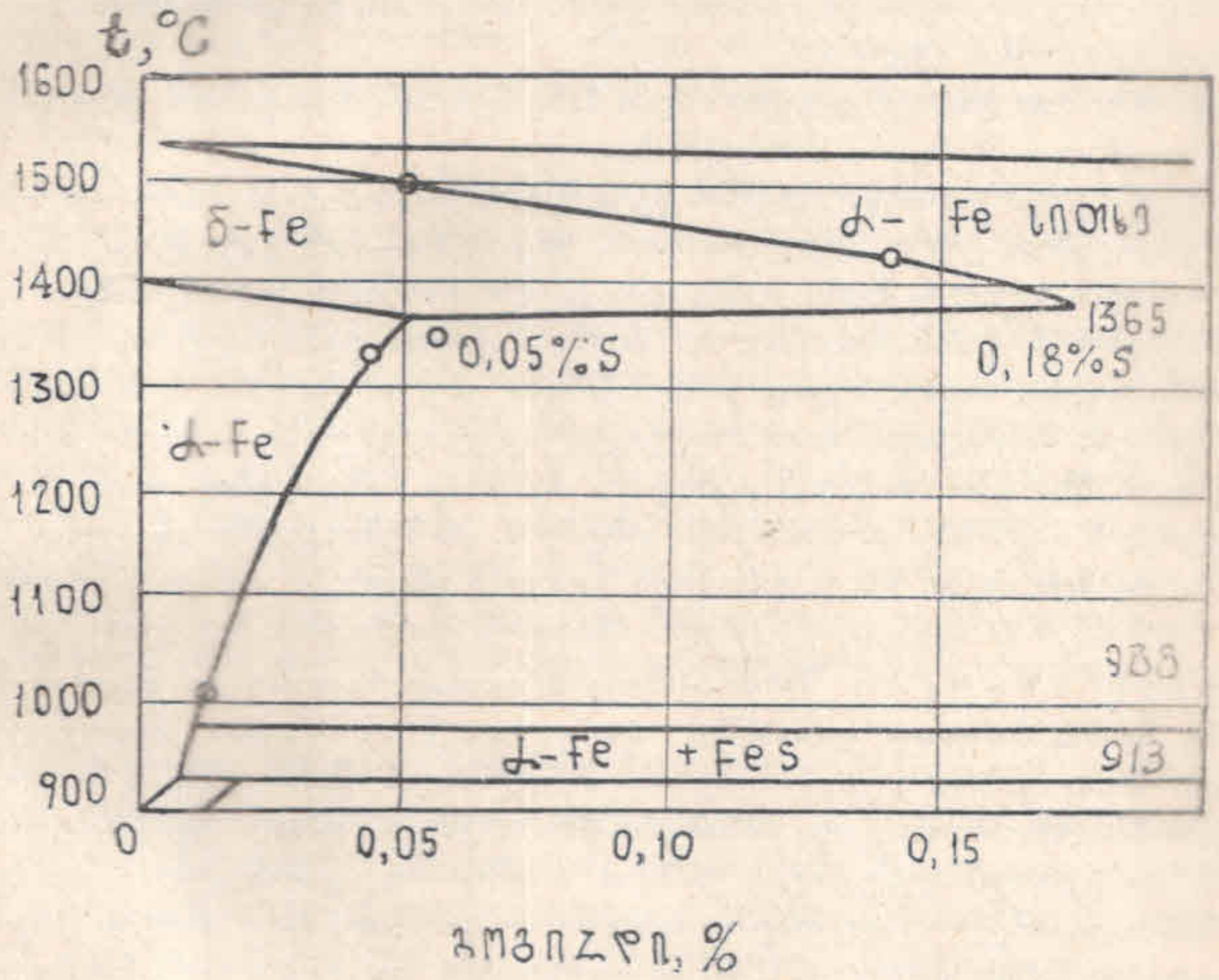
დადებითი მოქმედება უმთავრესად დაკავშირებულია ნაკერში ნახშირბადის დაჟანგვასთან.

დაბალსილიციუმიანი ფლუსის ქვეშ შედუღებისას სილიციუმი, თუ მისი შემცველობა ნაკერის ლითონში არ აღემატება 2,5—3,0%, არ ახდენს გავლენას ბაზარების წარმოქმნისადმი მიდრეკილებაზე.

ქრომი, თუ იგი მცირე რაოდენობით შედის ნაკერში, არ ახდენს გავლენას ბზარების წარმოქმნაზე, ხოლო მისი მაღალი შემცველობა თავიდან გვაცილებს გოგირდის მიერ ბზარების წარმოქმნის საშიშროებას.

ნიკელი, თუ მისი შემცველობა ნაკერში 2,5%-მდეა, არ ახდენს გავლენას ცხელი ბზარების წარმოქმნაზე. ხოლო მისი უფრო მაღალი ოდენობის შემთხვევაში ნაკერში შეიმჩნევა მცირეოდენი ბზარები. როცა ნიკელის შემცველობა უდრის 3,5—4,0%, ნაკერში წარმოიქმნება დიდი რაოდენობის ბზარები.

ვოლფრამის, ვანადიუმისა და მოლიბდენის მცირე რაოდენობა არ მოქმედებს ბზარების წარმოქმნაზე.




ნახ. XII.10. Fe—S მდგომარეობის დიაგრამა გოგირდის მცირე კონცენტრაციებში.

ალუმინი ხელს უშლის ნაკერში ცხელი ბზარების წარმოქმნას გოგირდისა და ნახშირბადის ერთდროული არსებობის შემთხვევაში.

მრავალმა მკვლევარმა დაადგინა, რომ გოგირდის მავნე გავლენა ცხელი ბზარების წარმოქმნის მიმართ დაკავშირებულია ნაკერის ლითონის კრისტალიზაციის პროცესში სულფიდური ფაზის გამოყოფასთან. XII.10 ნახაზზე მოცემულია მდგომარეობის დიაგრამა, საიდანაც ჩანს, რომ მაღალი ტემპერატურის პირობებში გოგირდი საგრძნობლად იხსნება მყარ რკინაში. სუფთა δ-რკინაში იხსნება გაცილებით უფრო მეტი გოგირდი, ვიდრე იგი არსებობს ნაკერის ლითონში. შენადნობი 0,1% S-ით სრულიად მყარდება 1450°C-ზე. 1365°C-ზე ქვემოთ გა-

ცივებით წარმოიქმნება γ-რკინა და მარცვლების გასწვრივ საზღვარზე გამოიყოფა გარკვეული რაოდენობის თხევადი ფაზა. ტემპერატურის შემდგომი შემცირებით სითხის რაოდენობა იზრდება მანამ, სანამ ევტექტიკური ხსნარი არ გამყარდება (988°C-ზე). საჭიროა აღვნიშნოთ, რომ 1365°C-ის დროს გოგირდის ხსნადობა δ- რკინაში სამჯერ მეტია, ვიდრე γ-რკინაში.

ლითონში 0,03% S შემცველობის დროს თხევადი ფაზა უნდა გამოიყოს 1200°C-ზე სითხის სრული გამყარების შემდეგ. თხევადი შუაშრეები წარმოადგენენ ცხელი ბზარების წარმოქმნის მიზეზს. ამგვარად, გოგირდი ცხელ ბზარებს წარმოქმნის კრისტალიზაციის დამთავრების შემდეგ (და არა მთლიანად გამყარებულ ლითონში), რაც გამოწვეულია მარცვლებს შორის Fe—FeS ევტექტიკის შუაშრეების გაჩენით.

ნახშირბადი და სილიციუმი დაბლა სწევს გოგირდის რკინაში ხსნადობის უნარს. ნახშირბადის მცირე შემცველობის დროს გოგირდი ძირითადად იმყოფება გადაჯერებულ მყარ ხსნარში. ანალოგიურად სილიციუმისა და ნახშირბადისა, მანგანუმიც ამცირებს გოგირდის რკინაში ხსნადობას და წარმოქმნის ძნელადნობად მანგანუმის სულფიდს.

ჯერჯერობით გამოურკვეველი რჩება მანგანუმისა და გოგირდის ერთობლივი ქმედება ცხელი ბზარების წარმოქმნაზე.

ნიკელი გოგირდთან წარმოქმნის ევტექტიკას დნობის ტემპერატურით 645°C, ე. ი. გაცილებით უფრო ადვილდნობადს, ვიდრე Fe—FeS ევტექტიკა. სწორედ ამით აიხსნება ნიკელის მავნე მოქმედება ცხელი ბზარების წარმოქმნაზე.

ბზარების ბუნების შესასწავლად ძალზე საჭიროა ტემპერატურის იმ სათეხურების ცოდნა, რომელზედაც წარმოიქმნება ცხელი ბზარები. მონაცემები კი ამის შესახებ, მიუხედავად მისი პრაქტიკული აუცილებლობისა, ძალზე მცირეა.

ცხელი ბზარების თავიდან აცილების ძირითად საშუალებად ითვლება შესადუღებელი ნაკეთობების წინასწარი გახურება. ამ შემთხვევაში გაცივების სიჩქარე ძალზე მცირდება. თანდათანობითი გაცივება ამცირებს აგრეთვე დეფორმაციის ძალებს, რის შედეგადაც ცხელი ბზარების წარმოქმნა შეზღუდულია.

ც ი ვ ი ბ ზ ა რ ე ბ ი წარმოიქმნება წრთობად ნაკერში და ნაკერის მიმდებარე ზონის ძირითად ლითონში, რომელსაც წრთობისადმი მიდრეკილება გააჩნია. მათი გაჩენა დაკავშირებულია მარტენსიტის წარმოქმნისას ლითონის მოცულობის ზრდასთან. ცივი ბზარები წარმოიქმნება დაბალ ტემპერატურაზე (290°C და ქვემოთ) აუსტენიტის დაშლის არეში, რაც გამოწვეულია შენადუღ ნაკერში დიდი მოცულობით თბური ძაბვების არსებობით, მარტენსიტის მსხვილი ფირფიტების წარმოქმნითა და სხვა. ეს ფაქტორები, თავის მხრივ, განისაზღვრებიან ლითონის ქიმიური შედგენილობით, მისი სისქითა და შედუღების შემდეგ გაცივების სიჩქარით. რამდენადაც სქელია შესადუღებელი ლითონი, აგრეთვე დიდია წრთობისადმი მისი მიდრეკილება და ნაკლებია შედუღების გრძივი ენერგია, იმდენად მეტია ნაკერში ან მიმდებარე ზონაში ცივი ბზარებისადმი მიდრეკილება.

ცივი ბზარები ისახებიან მარცვლების (უფრო ხშირად სამი მარცვლის) პირაპირზე, ხოლო შემდეგ გარკვეული დროის განმავლობაში (რამდენიმე წუთიდან რამდენიმე დღეღამემდე ნაკერის გაცივების შემდეგ) ვრცელდებიან როგორც მარცვლების საზღვრებზე, ასევე მარცვლების სხეულზედაც. ყველაზე ხშირად ცივი ბზარები წარმოიქმნებიან მარტენსიტის კლასის ფოლადების ნაკერებში.

გამყარებული და გაცივებული ნაკერის ლითონში წყალბადის მაღალი შემცველობა ხელს უწყობს ცივი ბზარების წარმოქმნას. ნაკერის კრისტალიზაციისა და გაცივების შემდეგაც თვით ოთახის ტემპერატურაზეც კი გადაჯერებული ლითონის მყარი ხსნარიდან დიდი ხნის განმავლობაში არ წყდება წყალბადის გამოყოფა. წყალბადი გამოიყოფა არა მარტო ატმოსფეროში, არამედ ლითონის კრისტალური გისოსის უმცირეს დეფექტებშიც, სადაც იგი წარმოქმნის დიდ წნევასა და დამატებით ძაბვას. ეს ძაბვა სტრუქტურულ და შედუღების ნარჩენ ძაბვებთან ერთად ხელს უწყობს ცივი ბზარების წარმოქმნასა და განვითარებას.

ნაკერში ცივი ბზარების თავიდან აცილება შესაძლოა მისი ლეგირების რაციონალური მეთოდის შერჩევით, შესადუღი მასალების გამოყენებით (წყალბადის მინიმალური შემცველობით), წინასწარი გახურებით, შედუღების ოპტიმალური რეჟიმების შერჩევით, ნაკერების დადების სწორი მიმდევრობითა და სხვ.

## § XII.5. შენადუღ ნაკერში არალითონური ჩანართები

შენადუღი ნაკერის ლითონში შეიმჩნევა არალითონური ჩანართები, რაც საგრძნობლად ახდენს გავლენას შენადუღი შენაერთების მექანიკურ თვისებასა და ხარისხზე.

ნაკერში არალითონურ ჩანართებს ხანდახან უწოდებენ წიდის ჩანართებს, რაც არასრულად ასახავს სინამდვილეს — არალითონური ჩანართების წარმოქმნა არ უკავშირდება მხოლოდ წიდას.

ნაკერში არალითონურ მცირე ჩანართებს გარდა, შეიმჩნევა შედარებით უფრო მსხვილიც, რომელთა ზომები შესაძლოა მილიმეტრს აღემატოს. ასეთ ჩანართებს წარმოადგენენ წიდის ნაწილაკები, რომლებიც განლაგებულნი არიან ნაკერის ფესვში ან შიგნით. ჩანართების წარმოქმნის მიზეზი შეიძლება იყოს წიდის ჩაღვრა ნაკერის ფესვში, შესადუღ ნაწიბურებთან ნაკერის შეუდნობელი ადგილები, შედუღების თხევადი ლითონის აბაზანიდან წიდის ნაწილაკების ცუდი ამოტივტივება და მოცილება, ან შედუღების ტექნოლოგიური პროცესის დარღვევები. მსხვილი არალითონური ჩანართები განიხილებიან როგორც ნაკერის დეფექტები.

შედგენილობის მიხედვით შენადუღ ნაკერში არალითონური ჩანართები იყოფიან: ოქსიდებად, სულფიდებად, ნიტრიდებად, კარბიდებად და ფოსფოდებად, აგრეთვე შერეული შედგენილობის ჩანართებად, მაგალითად, ოქსისულფიდებად. ჩვეულებრივ, კარბიდებს ძირითადად მიიჩნევენ შენადნობების სტრუქტურულ შემადგენელ ნაწილად და არა არალითონურ ჩანართებად.

არალითონური ჩანართები, რომლებიც გვხვდება როგორც ნაკერში, ასევე ლითონის სხმულებში, წარმოშობის მიხედვით იყოფა ორ ჯგუფად: ე ნ დ ო გ ე ნ უ რ ი ჩანართები, რომლებიც წარმოიქმნებიან მეტალურგიული რეაქციების შედეგად, და ე გ ზ ო გ ე ნ უ რ ი ჩანართები, რომლებიც მექანიკურად ხვდებიან ნაკერში ან ლითონში. პირველ ჯგუფს მიეკუთვნება ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი არალითონური ჩანართები, რომლებიც წარმოიქმნებიან ლითონის დნობისა და კრისტალიზაციის პროცესში.

ჩანართები კრისტალის ან გლობულის ფორმისაა. თუ ისინი მყარ მდგომარეობაში გამოიყოფიან თხევადი ლითონიდან და არ მოეკუთვნებიან მინებს, რომლებიც საერთოდ არ კრისტალდებიან, იღებენ კრისტალურ ფორმას, რაც დამახასიათებელია აღებული მინერალოგიური შედგენილობისათვის. ივივე არალი-

თონური ჩანართები, რომლებიც წარმოიქმნებიან თხევადი სახით და მყარდებიან ლითონზე გვიან, იღებენ სფერულ ფორმას.

თხევადი ლითონის ტემპერატურის დაცემით საგრძნობლად ქვეითდება მასში ხსნადობა ჟანგბადის, გოგირდისა და აზოტის, რომლებიც გამოიყოფიან ლითონის ხსნარიდან და უერთდებიან რა შენადნობის სხვა კომპონენტებს, წარმოქმნიან არალითონურ ჩანართებს, თუ ამ კომპონენტების ხსნადობა მაღალია თხევად ლითონში და მკვეთრად ეცემა კრისტალიზაციის მომენტში, მაშინ წარმოქმნილი არალითონური ჩანართები განლაგდებიან ნაკერში (ან ფოლადის სხმულში) პირველადი კრისტალების (მარცვლების) ირგვლივ ეუტექტიკური გარსაცმის ან ჯაჭვების ფორმით. გარდა ამისა, თხევადი ლითონის ტემპერატურის დაცემით იზრდება გამჟანგველი ელემენტების გაჟანგვის უნარიანობა, რაც თავისთავად წარმოქმნის აგრეთვე არალითონურ ჩანართებს.

მეორე ჯგუფის — ეგზოგენური ჩანართები წარმოადგენენ გარეშე ნაწილაკებს, რომლებიც ჩახლართულია თხევად ლითონში. ჩვეულებრივ ეს ნაწილაკები არიან ცეცხლგამძლე მასალების ან წიდის (ფლუსის) გაუმდნარი ნაწილაკები, რომლებიც თხევად ლითონში მოხვდნენ გამყარების შედარებით დაბალი ტემპერატურის პირობებში.

ფოლადის შენადნობ ნაკერებში ძირითადად გვხვდება სილიკატური არალითონური ჩანართები, ე. ი. ჟანგეულების ჩანართები $SiO_2$-ის საგრძნობი შემცველობით. XII. 3 ცხრილში მოცემულია ნ. რუსანოვიჩის მიერ ჩატარებული გამოკვლევის შედეგები ნაკერში არალითონური ჩანართების რაოდენობასა და შედგენილობაზე, აგრეთვე ლითონისა და წიდის შედგენილობაზე ხარისხიანი ლითონის ელექტროდებით შედუღების დროს.

ცხრილი XII.3

**ნაკერში არალითონური ჩანართების რაოდენობა და შედგენილობა**

| ელექტროდი | შემცველობა წიდაში, % | | | შემცველობა ლითონში, % | | ჩანართების რ-ობა | შემცველობა ჩანართებში, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | FeO | MnO | $SiO_2$ | Mn | Si | | FeO | MnO | $SiO_2$ |
| ОММ-1 . . | 18,35 | 24,07 | 48,18 | 0,33 | 0,13 | 0,58 | 56,06 | 13,30 | 29,50 |
| Ц-1 . . . . | 12,25 | 13,20 | 38,82 | 0,34 | 0,16 | 0,68 | 52,57 | 11,29 | 29,00 |
| 1—Р-13 . . | 8,98 | 15,16 | 42,78 | 0,28 | 0,12 | 0,71 | 28,42 | 18,84 | 43,80 |
| ВЭТ-26 . . | 20,87 | 21,16 | 38,84 | 0,42 | 0,15 | 2,71 | 82,08 | 7,31 | 9,00 |
| შიშველი . . | — | — | — | 0,22 | 0,14 | 2,80 | 82,80 | 3,92 | 14,00 |

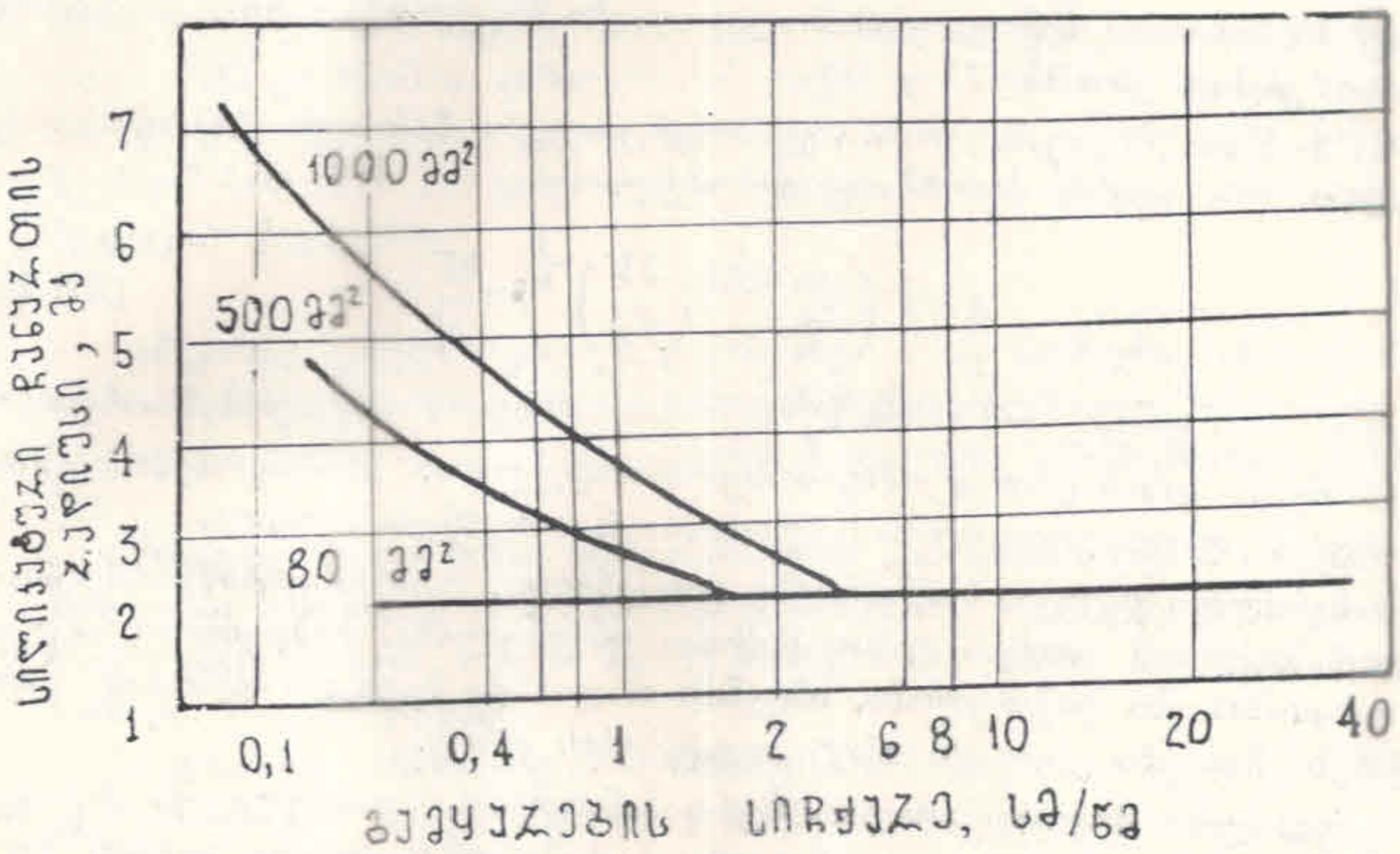
როგორც ცხრილიდან ჩანს, ჩანართის ძირითად მასას შეადგენს MnO, $SiO_2$ და FeO. დადგენილია, რომ წვრილი დისპერსიული ჩანართები შეიცავენ დიდი რაოდენობით $SiO_2$ და შედარებით მცირეს MnO და $SiO_2$-ს, ვიდრე მსხვილი ჩანართები. სილიკატური დისპერსიული ჩანართების რაოდენობის დაბირისპირება წიდის მჟავიანობის მიხედვით განსხვავებული კოეფიციენტის შემთხვევაში გვიჩვენებს, რომ წიდის მჟავიანობის დაქვეითებას თან სდევს დისპერსიული ჩანართების რაოდენობის შემცირება, რაც, შესაძლებელია, გამოწვეული იყოს წიდის მიერ განჟანგვის პროდუქტების შთანთქმით.

დადგენილია, რომ სილიკატურ ჩანართებს გააჩნიათ მინიმალური ზღვრული ზომა, რომელიც ტოლია 2 მიკრონისა (ნახ. XII.11). როგორც გრაფიკიდან ჩანს, ლითონის გაცივების დიდი სიჩქარეები პრაქტიკულად აღარ მოქმედებენ სილიკატური ჩანართის ამ ზომაზე. გაცივების დაბალ სიჩქარეებზე, რამდენადაც

მეტია ლითონის განივკვეთის ფართობი, იმდენად შედარებით მსხვილი ჩანართები მიიღება. წიდის ჩანართების ამოტივტივების სიჩქარე დამოკიდებულია მის სიმკვრივესა და ზომებზე. ამოტივტივების სიჩქარე შეიძლება გამოვიანგარიშოთ სტოქსის ფორმულით

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_л - \rho_ш) \cdot g}{\eta}, \qquad \text{(XII.24)}$$

სადაც $r$ წიდის ნაწილაკის რადიუსია; $\eta$ — ლითონის სიბლანტე; $g$ — სიმძიმის ძალის აჩქარება; $\rho_л$ და $\rho_ш$ — ლითონისა და წიდის სიმკვრივე.




ნახ. XII.11. სილიკატური ჩანართების რადიუსის დამოკიდებულება ლითონის გამყარების სიჩქარეზე.

მოძრავი ხსნარებისათვის ეს ფორმულა გამოსახავს წიდისა და ლითონის გაყოფის მხოლოდ ზოგად ტენდენციას. სტოქსის ფორმულით ჩატარებული ხარისხობრივი ანალიზი გვიჩვენებს, რომ $SiO_2$-ის წვრილი ჩანართები შედუღების აბაზანიდან ვერ ასწრებენ ამოტივტივებას. მსხვილი ნაწილაკები უნდა შეიცავდნენ შედარებით მძიმე ჟანგეულებს (მაგალითად, MnO-ს).

ლითონში თბური ველისა და გრავიტაციული ძალების გავლენით არალითონური ჩანართების გადაადგილების ანალიზის შედეგად პ. აგეევი მივიდა იმ დასკვნამდე, რომ ლითონიდან ნაწილაკების მოცილება, რომლებიც იმყოფებიან ქაოსურ თბურ მოძრაობაში, წარმოადგენს ხანგრძლივ და პრაქტიკულად განუხორციელებელ პროცესს. რეალურად ლითონიდან მიკროჩანართების მოცილება შესაძლოა იმ შემთხვევაში, თუ ისინი აღწევენ ისეთ ზომებს, რომელიც უზრუნველყოფს გრავიტაციული ძალების გადამეტებას თბური ველის ძალებზე, ე. ი. იღებენ მიმართულებრივ მოძრაობას. ამგვარად, არალითონური ჩანართების მოცილების პროცესი შედგება ახალი ფაზის ჩასახვისა და მისი ზრდისაგან იმ ზომებამდე, რომლის დროსაც ამოტივტივების სიჩქარე საკმაოდ დიდია.

პ. აგეევის მიხედვით, ახალი ფაზის თვითნებური ჩასახვის ალბათობა პროპორციულია შემდეგი გამოსახულებისა:

$$I = e^{\frac{\Delta Z}{kT}} \quad \text{ან} \quad I = e^{-\frac{3}{4}\frac{\pi r_0^2 \sigma}{kT}}, \qquad \text{(XII.25)}$$

სადაც $\Delta Z$ არის კრიტიკული ზომის ჩანასახის წარმოქმნისას იზობარულ პოტენციალთა სხვაობა; $k$—ბოლცმანის მუდმივა; $r$—ჩანასახის კრიტიკული რადიუსი; $\sigma$—ნაწილაკსა და ლითონს შორის ფაზათაშორისი დაჭიმულობა.

ჩანასახის კრიტიკული რადიუსი განისაზღვრება ფორმულით

$$r_0 = \frac{2\sigma V_0}{kT \ln \frac{n}{n_\infty}}, \qquad \text{(XII.26)}$$

სადაც $V_0$ ჩანასახის ნივთიერების მოლეკულური მოცულობაა; $h/n_\infty$—ჩანასახით ხსნარის გადაჯერების სარისხი.

ს. პოპელმა, შეიტანა რა წინა ექსპონენციალური მამრავლი ($A$), დააზუსტა ჩანასახის წარმოქმნის ალბათობის ფორმულა

$$A = n' \left(\frac{a}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2V}{9\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n \frac{kT}{h}, \qquad \text{(XII.27)}$$

სადაც $n'$ არის კრიტიკული ზომის მქონე ჩანასახის ზედაპირზე ატომების რიცხვი; $V$ — საწყისი ფაზის ერთ ატომზე მოსული მოცულობა; $n$ — ატომების რიცხვი საწყისი ფაზის ერთეულ მოცულობაში; $h$— პლანკის მუდმივა.

ხანგრძლივი კვლევის საფუძველზე დადგენილია, რომ ჩანასახის წარმოქმნაზე დიდ გავლენას ახდენს ფაზათაშორისი დაჭიმულობა. რამდენადაც ნაკლებია ფაზათაშორისი დაჭიმულობა, იმდენად იოლია და მეტი რაოდენობით წარმოიქმნება ჩანასახი ერთი და იმავე გადაჯერების დროს.

განვიხილოთ მოკლედ არალითონური ჩანართების კოაგულაციის პროცესის თერმოდინამიკური პირობები. როგორც ს. საპირომ დაგვანახა, თხევად ლითონში მსგავსი შედგენილობის არალითონური ჩანართების კოაგულაცია განპირობებულია თავისუფალი ენერგიის შემცირებით

$$-dF = \sigma_{\text{ლ.ნ}} \cdot d\omega, \qquad \text{(XII.28)}$$

სადაც $\sigma_{\text{ლ.ნ}}$ ლითონსა და ნაწილაკს შორის ფაზათაშორისი დაჭიმულობაა; $d\omega$ კოაგულაციის პროცესში ზედაპირის ცვლილება.

ანალოგიური სურათი შეიმჩნევა წიდის ემულსირებული წვეთების მიერ არალითონური ჩანართების შთანთქმის დროსაც. არალითონური ჩანართის თავისუფალი ზედაპირული ენერგია აღვნიშნოთ

$$F_1 = \sigma_{\text{ლ.ნ}} \cdot \omega, \qquad \text{(XII.29)}$$

სადაც $\omega_1$ ნაწილაკის ზედაპირია;

ემულსირებული წიდის წვეთების თავისუფალი ზედაპირული ენერგია აღვნიშნოთ

$$F_2 = \sigma_{\text{წ.ლ}} \cdot \omega_2, \qquad \text{(XII.30)}$$

სადაც $\sigma_{\text{წ.ლ}}$ ლითონსა და წიდას შორის ფაზათაშორისი დაჭიმულობაა; $\omega'_2$—წიდის წვეთის ზედაპირი.

კოაგულაციის შედეგად მიღებული წიდის წვეთის თავისუფალი ზედაპირული ენერგია გამოვსახოთ

$$F_3' = \sigma_{\text{წ}'.\text{ლ}} \cdot \omega_2', \qquad \text{(XII.31)}$$

სადაც $\sigma'_{ფ.ლ}$ ფაზათაშორისი დაჭიმულობაა კოაგულაციის შედეგად მიღებულ წიდის წვეთსა და ლითონს შორის; $w'_2$ — ამ წვეთის ზედაპირი.

ნაწილაკების სრული შეერთების შემდეგ თავისუფალი ენერგიის ცვლილება იქნება

$$\Delta F = \sigma_{ფ'.ლ} \cdot w_2' - (\sigma_{ლ.ნ} \cdot w_1 + \sigma_{ფ.ლ} \cdot w_2). \qquad (XII.32)$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ არალითონური ჩანართების ზომები გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე ემულსირებული წიდის წვეთებისა, შესაძლოა, დავუშვათ $\sigma_{ფ'.ლ}$ და $\sigma_{ფ.ლ}$, და $w_1$ და $w_2$ ტოლობები. სინამდვილეში წიდის წვეთების მიერ ჩანართების შთანთქმა, რომლებიც შეიცავენ ზედაპირულ-აქტიურ FeO და MnO-ს, ფაზათაშორის დაჭიმულობა მისი ლითონის ზედაპირთან რამდენადმე მცირდება, ხოლო ზედაპირი, პირიქით, — იზრდება ნაწილაკების შეერთებისას. (XII. 32) განტოლების მარჯვენა მხარის პირველი და მესამე წევრის შეკვეცით მივიღებთ.

$$\Delta F = \sigma_{ლ.ნ} \cdot w_1. \qquad (XII.33)$$

ამგვარად, ემულსირებული წიდის მიერ არალითონური ჩანართების შთანთქმის შემთხვევაში პროცესის თერმოდინამიკური ალბათობა ძირითადად განისაზღვრება ჩანართი — ლითონის გამყოფ ზედაპირზე ფაზათაშორისი დაჭიმულობით.

როგორც დავინახეთ, ფაზათაშორისი დამოკიდებულება ორგვარ როლს ასრულებს: მისი სიდიდის შემცირება, ერთი მხრივ, ხელს უწყობს არალითონური ჩანართების ჩასახვას, ხოლო, მეორე მხრივ, ხელს უშლის მათ შერწყმას და ლითონიდან მათ მოცილებას.

თავისთავად მიმდინარე არალითონური ჩანართების კოაგულაციას ლითონში ეწოდება ყოველ მხრივ თანაბრად მოქმედი ძალებით გამოწვეული კოაგულაცია, რომლის სიჩქარე განისაზღვრება განტოლებით

$$W_{ij} = 4\pi D_{ij} R_{ij} \cdot n_i n_j, \qquad (XII.34)$$

სადაც $D_{ij} = D_i - D_j$ არის ორივე ნაწილაკის დიფუზიის მუდმივა:

$R_{ij} = R_i - R_j$ — ნაწილაკების ცენტრებს შორის მანძილი, რომლის დროსაც შესაძლოა შეჭიდულობა;

$r_i$ და $r_j$ — ნაწილაკების რადიუსი;

$n_i$ და $n_j$ — ერთეულ მოცულობაში ნაწილაკების რიცხვი.

შესაბამისი ჩასმებითა და გარდაქმნებით ს. პოპელმა მიიღო გამოსახულება კოაგულაციის პროცესში ნაწილაკების რიცხვის ცვლილების დასახასიათებლად

$$n = \frac{n_0}{1 + 1{,}84 \cdot 10^{-16} \dfrac{T n_0 t}{\eta}}, \qquad (XII.35)$$

სადაც $n$ არის კოაგულაციის დასაწყისიდან $t$ დროის მომენტში 1 სმ³-ში ნაწილაკების რაოდენობა;

$n_0$ — ნაწილაკების საწყისი რაოდენობა;

$\eta$ — ლითონის სიბლანტე.

თუ მივიღებთ, რომ 1600°C-ზე ლითონის სიბლანტე ტოლია 0,05 პუაზისა, მაშინ

$$n = \frac{n_0}{1 + 6{,}9 \cdot 10^{-12} n_0 t}. \qquad (XII.36)$$

ანალოგიური ფორმულებით ჩატარებული ანგარიშები გვიჩვენებენ, რომ ნაწილაკების თავისთავად მიმდინარე კოაგულაციის სიჩქარე ძალზე მცირეა. ს. პოპელი აღნიშნავს, რომ 1 სმ³ მოცულობაში ჩანართების რაოდენობის შემცირება $10^7$—$10^8$-მდე იწვევს თავისთავად მიმდინარე კოაგულაციის სიჩქარის ძალზე დაქვეითებას, რის შედეგადაც პრაქტიკულად იგი კარგავს თავის არსს.

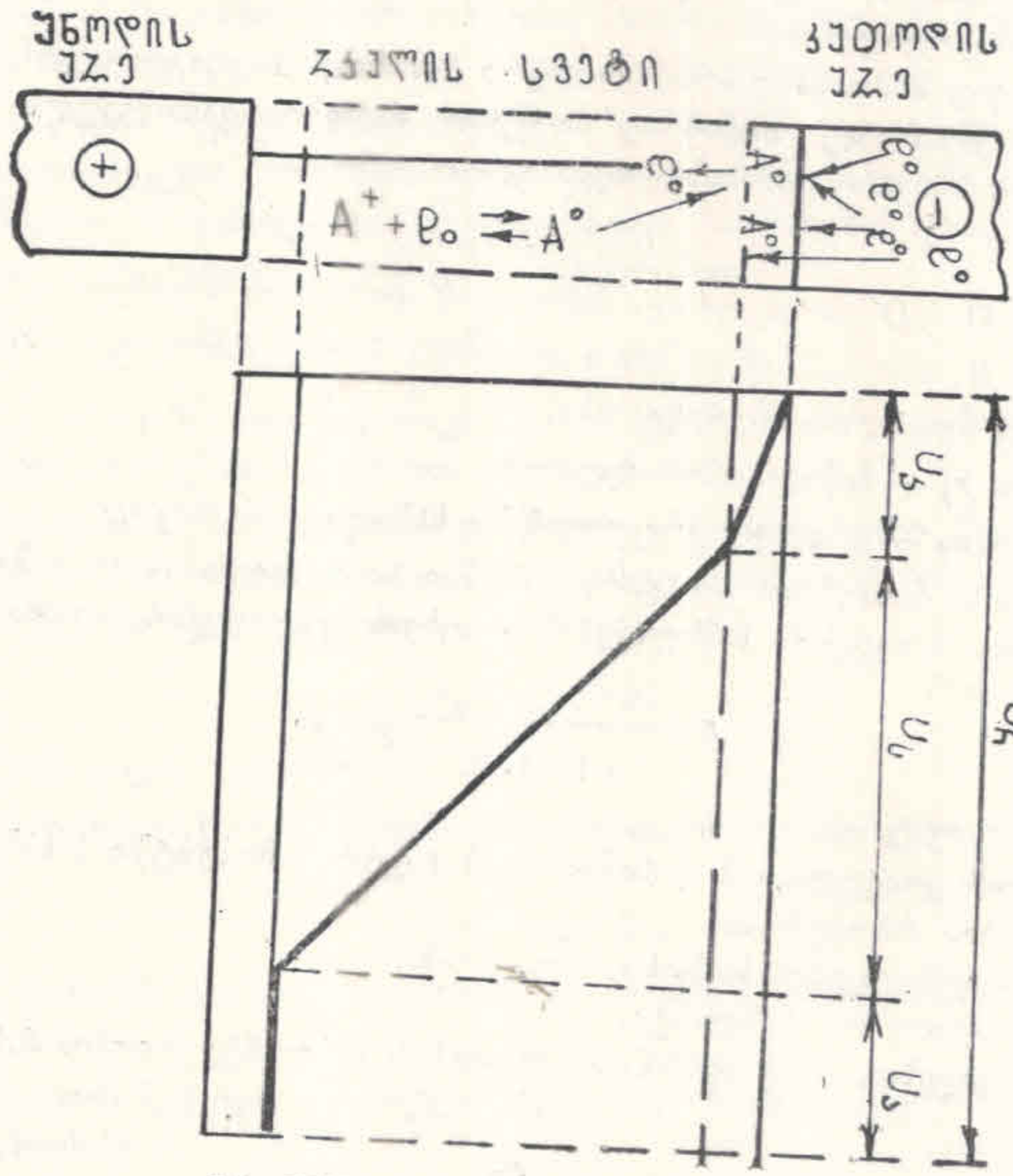
დადგენილია, რომ ნაკერში არალითონური ჩანართების შემცირება მიიღწევა შედუღების აბაზანაში ქიმიურად აქტიური ელემენტების შეყვანით, რომლებიც აკავშირებენ მინარევებს თხევად ლითონში უხსნად ან ძნელად დნობად ნაერთებად. ფაზათაშორისის დაჭიმულობის დიდი მნიშვნელობის შემთხვევაში ნაკერს ჩანართები საგრძნობი სიჩქარით სცილდებიან, რის აუცილებელ პირობასაც წარმოადგენს ახლად წარმოქმნილი ნაერთების უხსნადობა თხევად ლითონში.

თავი XIII

# შედუღების რკალში მიმდინარე პროცესები

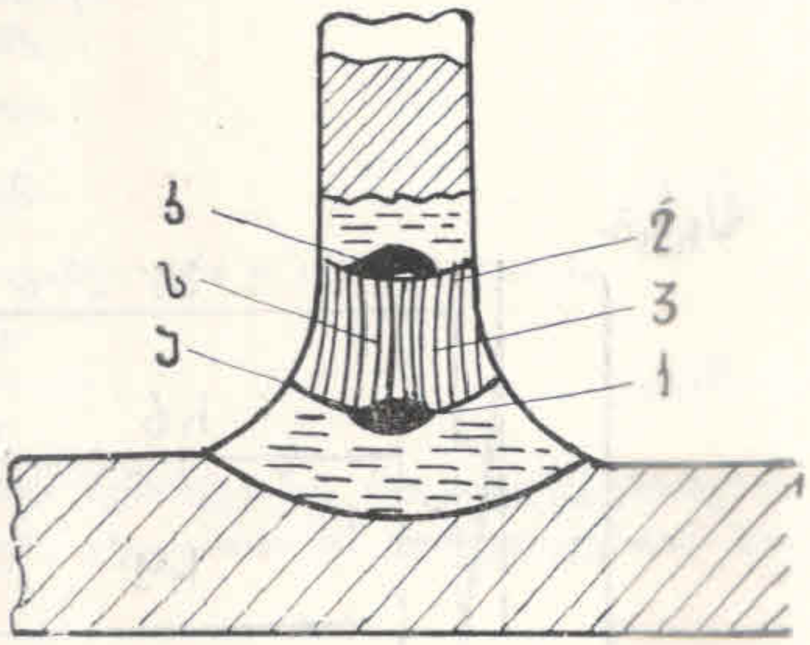
## § XIII.1. შედუღების რკალის თავისებურებანი და აღნაგობა

შედუღების რკალში ელექტროდებშორის სივრცეში შეიმჩნევა ელექტრული ველის საგრძნობლად არათანაბარი განაწილება. ელექტროდების მახლობლად ადგილი აქვს პოტენციალთა ნახტომს (ნახ. XIII.1), რაც გამოწვეულია ელექ-




ნახ. XIII.1. რკალის განმუხტვის ზონები.

ტროდების ზედაპირის სივრცეში მუხტების შეჯგუფებებით ლითონი—აირის გამყოფ ზედაპირზე დენის გავლის განსაკუთრებული პირობების შედეგად. ელექტრულ რკალში გამოყოფენ სამ არეს (ნახ. XIII.2): ანოდურს (1), კათოდურს (2) და სვეტის არეებს. ეს უკანასკნელი იმყოფება პლაზმის მდგომარეობაში (3). წინაღობა, რომელიც საჭიროა აირის განმუხტვისათვის, არ წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს ($R \neq \text{const}$), რადგანაც მასში დამუხტული ნაწილაკების რაოდენობა დამოკიდებულია იონიზაციის ინტენსივობასა და დენზე. ამიტომ აირებში გავლილი ელექტრული დენი არ ექვემდებარება ომის კანონს და ჩვეულებრივ აირების განმუხტვის ვოლტ-ამპერული მახასიათებლის ცვლილება არ მიმდინარეობს სწორხაზობრივად.



ნახ. XIII.2. რკალში ძაბვის ვარდნის განაწილება.

დენის სიმკვრივის მიხედვით რკალის ვოლტ-ამპერული მახასიათებელი არის ვარდნითი, დამრეცი ან აღმავალი (ნახ. XIII. 3). დაბალი დენის პირობებში პირველ არეში (~100 ა-მდე), როცა დენი $I$ იზრდება, დამუხტული ნაწილაკების რიცხვი ინტენსიურად მატულობს კათოდის გახურებისა და ემისიის ხარჯზე, აგრეთვე შესაბამისად რკალის სვეტში მოცულობითი იონიზაციის ზრდის შედეგად. რკალის სვეტის წინაღობა მცირდება და ეცემა განმუხტვისათვის აუცილებელი ძაბვა $U$; ამგვარად, რკალის მახასიათებელი იღებს ვარდნით სახეს.

მეორე არეში, ელექტროდის შეზღუდული კვეთის შემთხვევაში დენის შემდგომი ზრდით რკალის სვეტი რამდენადმე იკუმშება და მუხტების გადატანაში მონაწილე აირების მოცულობა მცირდება, რასაც შესაბამისად მოსდევს დამუხტული ნაწილაკების ზრდის სიჩქარის შემცირება. ამის შედეგად რკალის ძაბვა ნაკლებად არის დამოკიდებული დენზე, ხოლო მახასიათებელი იღებს დამრეც სახეს. დახასიათებული ორი არე ერთად მოიცავს რკალის ე. წ. უარყოფით ელექტრულ წინაღობას. ვარდნითი და დამრეცი მახასიათებლები ტიპიურია ხელით ღია რკალით (რხ) და აირელექტრული რკალით (აე) შედუღებისას. იგივე ახასიათებს რკალს ფლუსის ქვეშ (რფ) შედუღების დროს.

როცა შედუღება მიმდინარეობს დენის მაღალი სიმკვრივის პირობებში, პლაზმურ-რკალურ პროცესებს შეეთანადება რკალის რეჟიმების მესამე არე, სადაც რკალის სვეტი ძალზე იკუმშება და ვოლტ-ამპერული მრუდები, რომლებიც რკალის შიგნით დახარჯულ ენერგიას გამოხატავენ, იღებენ აღმავალ სახეს.

განვიხილოთ ელექტრული რკალის არეები ცალ-ცალკე.

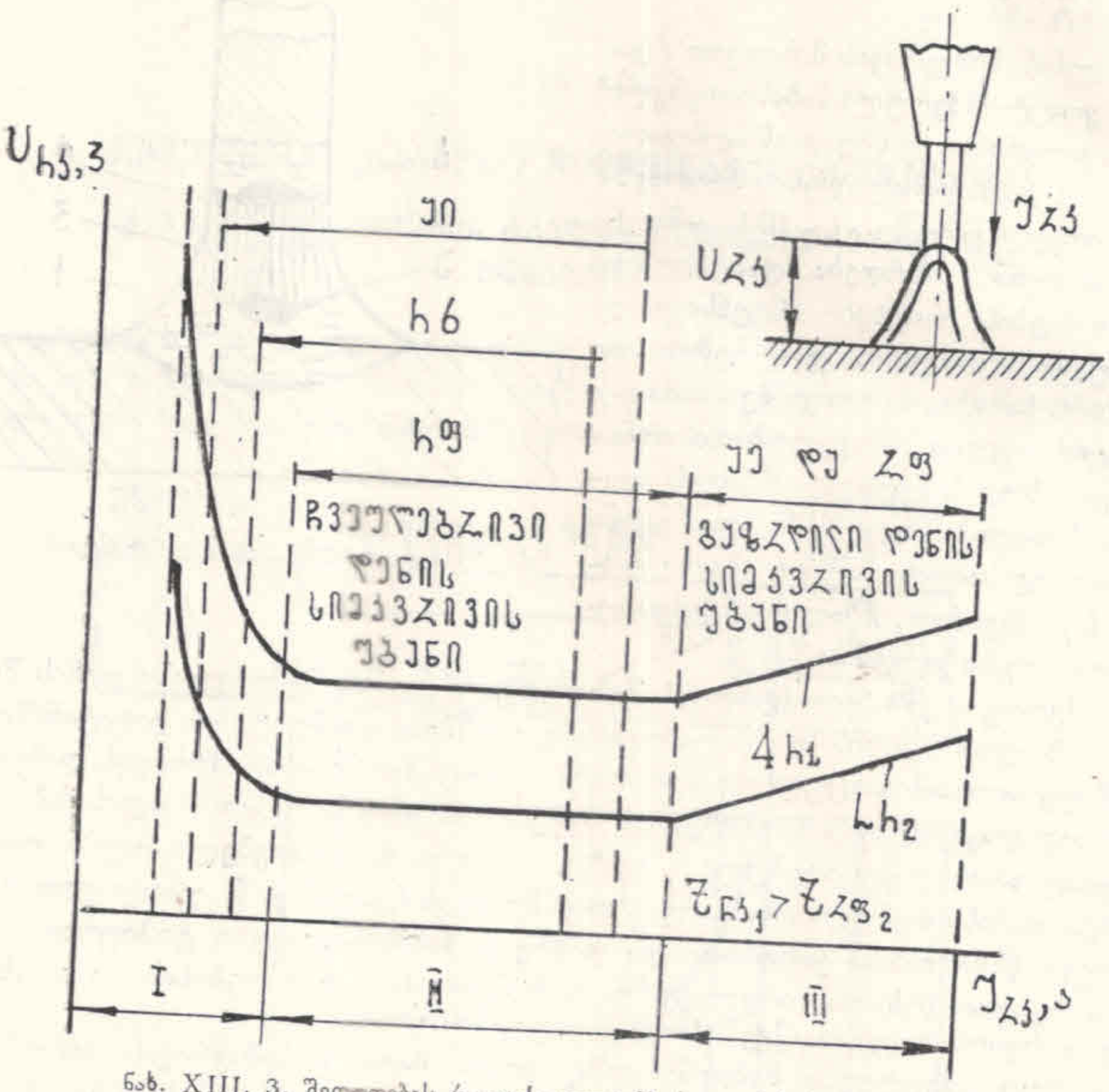
რ კ ა ლ ი ს  ს ვ ე ტ ი (პლაზმა). ნებისმიერი ელექტრული რკალი შეიცავს თავისუფალ ელექტროდებსა და იონებს, რომელთა მეშვეობითაც ელექტრული დენი გადის კათოდიდან ანოდისაკენ.

რკალის სვეტში უწყვეტად მიმდინარეობს დამუხტული ნაწილაკების იონიზაციისა და რეკომბინაციის პროცესები. აირის იონიზაციისათვის საჭირო ენერგიას ხარჯავს შედუღების დენის წყარო. შედუღების რკალში მყარდება ცვლადი წონასწორობა: აირის იონიზაციაზე დახარჯული ენერგია წონასწორდება სვეტის ზედაპირის იმ ენერგიით, რაც იკარგება დამუხტული ნაწილაკების დიფუზიის

ამბიპოლარობასა და კონვექციაზე, აგრეთვე გამოსხივებისათვის საჭირო ენერგიის დანაკარგებით. ატმოსფერული წნევის პირობებში შედუღების რკალის პლაზმა საკმაოდ ერთგვაროვანია.

განვიხილოთ მოკლედ შედუღების რკალის სვეტის პლაზმის, როგორც ელექტრული დენის გამტარის, ძირითადი მახასიათებლები.

პლაზმაში დენი წარმოიქმნება დადებითი და უარყოფითი (ელექტრონებისა და იონების) ნაწილაკების განსაზღვრული მიმართულებით მოძრაობის შედეგად. რადგანაც იონის მასა საგრძნობლად დიდია ელექტრონის მასაზე, იონების წილი დენის გამტარობაში მხოლოდ 1%-ს უტოლდება, რაც შეიძლება უგულებელვყოთ, ე. ი. მთელი დენი გადაიტანება ელექტრონების მეშვეობით.




ნახ. XIII. 3. შედუღების რკალის ვოლტამპერული მახასიათებელი.

პლაზმის ყოველ ელექტრონზე მოქმედებს გარეელექტრული ველი, რომელიც ხელს უწყობს მის გადაადგილებას კათოდიდან ანოდისაკენ. ელექტრონი მოძრაობის პროცესში ყოველ $l$ წამში განიცდის $\nu$ შეჯახებას იონებთან და ნეიტრალურ ატომებთან.

ელექტრონზე მოქმედი ძალების წონასწორული პირობა გამოისახება შემდეგნაირად:

$$m_э U\nu = Ee, \qquad \text{(XIII. 1)}$$

სადაც $m_э$ არის ელექტრონის მასა;
$U$ — ელექტრონის მიმართულების სიჩქარე;
$E$ — ელექტრული ველის დაძაბულობა;
$e$ — ელექტრონის მუხტი.

ამგვარად,

$$U=\frac{eE}{m_ə}\cdot\frac{1}{\nu}=\frac{eE}{m_ə}\tau, \qquad \text{(XIII.2)}$$

სადაც $\tau=\frac{1}{\nu}$ წარმოადგენს დროის მონაკვეთს ელექტრონის ორ, თანამიმდევრულ შეტაკებას შორის.

თუ ცნობილია პლაზმის 1 სმ³ ელექტრონების კონცენტრაცია $n_ə$, მაშინ პლაზმაში ელექტრონული დენის სიმკვრივე განისაზღვრება შემდეგნაირად:

$$j=en_ə U=\frac{n_ə e^2}{m_ə}\tau E. \qquad \text{(XIII.3)}$$

ეს ფორმულა შეიძლება ასეც გამოვსახოთ

$$j=\rho E. \qquad \text{(XIII.4)}$$

ამგვარად, პლაზმის ხვედრითი ელექტროგამტარობა ρ ასე გამოისახება

$$\rho=\frac{n_ə e^2}{m_ə}\cdot\tau. \qquad \text{(XIII.5)}$$

პლაზმის იონიზაციის მცირე ხარისხის შემთხვევაში, როცა ელექტრონების დამუხრუჭება მიმდინარეობს ნეიტრალურ ატომებთან ან მოლეკულებთან შეჯახების გამო,

$$\tau=\frac{1}{n_0 v_ə \sigma_ა}, \qquad \text{(XIII.6)}$$

სადაც $n_0$ არის ნეიტრალური ნაწილაკების კონცენტრაცია;

$\sigma_ა$ — ნეიტრალურ ნაწილაკებთან ელექტრონის შეჯახების ეფექტური კვეთი;

$v_ə$ — ელექტრონების სიჩქარე.

მცირიანი დენი (I), რომელიც გაივლის შედუღების რკალის სვეტს, ტოლია

$$I=\pi\rho E R^2, \qquad \text{(XIII.7)}$$

სადაც $R$ რკალის სვეტის დენგამტარობის რადიუსია.

რკალის სვეტის ტემპერატურაზე შესაძლოა ვიმოქმედოთ სხვადასხვა გზით; მაგალითად, რკალის სვეტის შეკუმშვით წვრილ მილში ან წყლით მისი ზედაპირის გაცივების შემდეგ შეიმჩნევა რკალის სვეტის ღერძის ტემპერატურის აწევა 50 000°$K$-მდე. რკალის ტემპერატურა შესაძლოა აგრეთვე ვცვალოთ სვეტში სხვადასხვა იონიზაციის პოტენციალის მქონე ნივთიერებათა ორთქლის შეყვანით. ამასთან დაკავშირებით, კ. ხრენოვმა მოგვცა მარტივი დამოკიდებულება

$$T_h=810V_i. \qquad \text{(XIII.8)}$$

ეს განტოლება კარგად ეთანადება ცდის შედეგებს.

რკალის შუალედში დადებითად დამუხტული ნაწილაკების წარმოქმნა შესაძლებელია მხოლოდ აირის იონიზაციის შედეგად. როგორც აღვნიშნეთ, ელექტრონის მასა ძალზე მცირეა და შეადგენს $9{,}03\cdot10^{-28}$ გ. იონის მასა პრაქტიკულად არ განსხვავდება მოლეკულის მასისაგან. თვით ყველაზე მსუბუქი წყალ-

ბადის მოლეკულა, რომლის წონაც შეადგენს $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ გ, 1800-ჯერ მძიმეა ელექტრონზე (ელექტრონის მუხტი $e = 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ კულონს ან $1{,}59 \cdot 10^{-19}$ ა. წმ).

ელექტრონის ენერგიის ცვლილება, როცა იგი ელექტრონულ ველში გაივლის ორ წერტილს შორის, რომელთა პოტენციალების სხვაობა შეადგენს 1 ვოლტს, განისაზღვრება ელექტრონის მუხტისა და ძაბვის ნამრავლით:

$eU = 1 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ ა. ვ. წამი $= 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ ვტ. წამი $= 1{,}59 \cdot 10^{-12}$ ერგი.

ენერგიის ცვლილების ამ სიდიდეს ეწოდება ელექტრონ-ვოლტი.

მოლეკულების იონიზაციისათვის საჭიროა გარკვეული მუშაობის დახარჯვა, რომელსაც იონიზაციის მუშაობა ეწოდება და გამოისახება ელექტრონ-ვოლტობით. რიცხობრივად იგი უდრის იონიზაციის პოტენციალს, გამოსახულს ვოლტობით.

სხვადასხვა ნივთიერებათა მოლეკულებს იონიზაციისათვის ესაჭიროებათ განსხვავებული ენერგია. XIII. 1 ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ელემენტის იონიზაციის პოტენციალის სიდიდე.

ცხრილი XIII.1

ზოგიერთი ელემენტის იონიზაციის პოტენციალი

| ელემენტი | Cs | Rb | K | Na | Ca | Fe | C | $H_2$ | $O_2$ | $N_2$ | Ar | He |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| იონიზაციის პოტენციალი, ვ | 3,88 | 4,2 | 4,3 | 5,11 | 6,11 | 7,83 | 11,22 | 13,5 | 13,6 | 14,5 | 15,7 | 24,5 |

როცა რკალი მოკლეა, ელექტროდის მიმდებარე არე ზემოქმედებას ახდენს სვეტზე და ცვლის მასში დაძაბულობის ველს. დადგენილია, რომ რკალის სვეტში ძაბვის ყველაზე დიდი გრადიენტი შეიმჩნევა 1 მმ-ზე ნაკლები სიგრძის რკალში. მისი სიგრძის ზრდის პარალელურად ძაბვის გრადიენტი სვეტში ეცემა. ამგვარად, ძაბვასა და რკალის სიგრძეს შორის დამოკიდებულება გამოისახება შემდეგი ტოლობით

$$U_{რ.ვ} = f(L_{რ.ვ}), \qquad (XIII.9)$$

სადაც $U_{რ.ვ}$ არის რკალის მყისიერი ძაბვა;

$L_{რ.ვ}$ — რკალის მყისიერი სიგრძე.

როგორც ცდებმა გვიჩვენა, რკალის სვეტში ძაბვის ვარდნის ყველა შემთხვევა დამოკიდებულია რკალის სიგრძეზე შემდეგი დამოკიდებულებით

$$U_{რ.ვ} = U_{ჯ+ა} + EL_{რ.ვ}, \qquad (XIII.10)$$

სადაც $U_{ჯ+ა}$ რკალში კათოდური და ანოდური ძაბვის ვარდნაა, რომელიც გამოისახება პირდაპირი ორდინატას ღერძის გადაკვეთით (XIII.10), როცა $L_{რ.ვ} \to 0$.

$E$ რკალის სვეტში ძაბვის გრადიენტია, რომელიც განისაზღვრება (XIII. 10) აბსცისის ღერძთან წრფის დახრის კუთხის ტანგენსით.

ამიტომ რკალის სვეტში ძაბვის ვარდნა

$$U_ს = EL_{რ.საშ}, \qquad (XIII.11)$$

სადაც $L_{რ.საშ}$ რკალის საშუალო სიგრძეა.

აღსანიშნავია, რომ შედუღების რკალის სვეტი არის არა მარტო ელექტრული დენის გამტარი, არამედ თბური ენერგიის წყაროც. დადგენილია, რომ რკალის სვეტში გამოყოფილი სიმძლავრე (პირდაპირი პოლარობის დროს) შეადგენს

7 ÷ 29,4%-ს რკალის მთელი სიმძლავრისა. სიმძლავრის დანარჩენი ნაწილი გამოიყოფა ელექტრონების მიმდებარე არეებში, სადაც დენის გადატანის წინააღმდეგობის გადალახვაზე იხარჯება რკალის ენერგიის ძირითადი ნაწილი. რკალის ნომინალური ძაბვის შემცირებასთან ერთად სვეტის სიმძლავრის წილი $\left(\frac{U_ს}{U_ნ} \cdot 100\ \%\right)$ მცირდება.

ამგვარად, რკალის სვეტის როლი რკალის საერთო ენერგეტიკულ ბალანსში დიდი არაა.

სვეტი დახარჯულ ენერგიას გამოსცემს გამოსხივების, თბოგამტარობისა და კონვექციის სახით. პლაზმაში არსებობს სხვადასხვა სახის გამოსხივება, რაზედაც დახარჯული სიმძლავრე შეადგენს რკალის საერთო სიმძლავრის 15—20%-ს. გამოსხივების ენერგიის თითქმის ნახევარს ითვისებს ძირითადი ლითონი, ენერგიის დარჩენილი ნაწილი კი — რკალის საერთო სიმძლავრის 7,5—10%, იკარგება გარემომცველ ატმოსფეროში. 10%-ს უდრის აგრეთვე დანაკარგები კონვექციასა და თბოგამტარობაზე.

რკალის ელექტრული ველი $E$ (ვ/მ) 1 წამში ანიჭებს $jE$ (ვტ/მ³) ენერგიას 1 მ³ სვეტში არსებულ ელექტრონებსა და იონებს. ყველაზე მოძრავი ელექტრონები იძენენ ამ ენერგიის მეტ ნაწილს, რომელსაც შეჯახების (ურთიერთდარტყმის) გზით გადასცემენ იონებსა და ატომებს. ურთიერთდარტყმა ორი სახისაა: ხისტი და არახისტი

$$jE = w_{\text{ხისტი}} + w_{\text{არახისტი}}. \qquad \text{(XIII.12)}$$

ელექტრონები, უახლოვდებიან რა ატომებს, მისგან განიზიდებიან ატომისავე ელექტრონული ღრუბლების მიერ, თუმც ამ უკანასკნელთა მდებარეობაც არსებითად ირღვევა. ნელა მოძრავი ელექტრონები იოლად აირეკლება ატომის ელექტრონული ღრუბლის ზედაპირიდან და ძალზე მცირედ აღიგზნება. ეს არის ე. წ. ხისტი ურთიერთდარტყმა. ამ შემთხვევაში ატომის პოტენციალური ენერგია არ იცვლება, იზრდება მხოლოდ ელექტრონზე მძიმე ნაწილაკების (ატომების) კინეტიკური ენერგია, ე. ი. იზრდება პლაზმის ტემპერატურა.

ნაწილაკების არახისტი ურთიერთდარტყმების დროს ენერგია გადაიცემა დისოციაციის ($w_დ$) აღგზნების ($w_ა$) ან იონიზაციის ($w_i$) ენერგიის სახით. ამასთან, ერთი დარტყმით შესაძლოა უცბად გადაეცეს რამდენიმე ელექტროვოლტი. ამ დროს ნეიტრალური ატომის ელექტრონი ინაცვლებს დაბლიდან უფრო მაღალ დონეზე, ატომის პოტენციალური ენერგია იზრდება და ატომი აღიგზნება, ან იონიზირდება. აღგზნებულ ატომებში დაგროვილი ენერგია კვლავ იხარჯება გამოსხივებაზე, რაც იწვევს რკალის სვეტის სიკაშკაშეს.

იონიზაციის ენერგია დამოკიდებულია ატომის აღნაგობაზე, ე. ი. ელემენტების პერიოდულ სისტემაში მის განლაგებაზე. იგი არის ელემენტის ატომის ნომრის ($Z$) პერიოდული ფუნქცია. იონიზაციის პოტენციალის სიდიდე მცირდება მენდელეევის ცხრილში ჯგუფის ნომრის შემცირებითა და პერიოდის ნომრის ზრდით. როგორც XIII. 1 ცხრილიდან ჩანს, იონიზაციის პოტენციალის მცირე სიდიდით ხასიათდება ტუტე ლითონებიდან ყველაზე მძიმე ელემენტი $Cs$. პირველი ჯგუფის ტუტე ლითონების ერთადერთი სავალენტო ელექტრონი სუსტად არის დაკავშირებული ატომის ბირთვთან და ამიტომაც მათი იონიზაციის პოტენციალის სიდიდეც მცირეა. დიდი იონიზაციის პოტენციალით ხასიათდება ყველაზე მსუბუქი ინერტული აირი $He$, რომელიც განლაგებულია პერიოდული სისტემის ბოლო, ნულოვან ჯგუფში. კეთილშობილი აირების ატომების გარე შრე შეკვე-

ბულია ელექტრონებით, რომლებიც მტკიცედ არიან დაკავშირებულნი ატომის ბირთვთან.

ატომებისა და მოლეკულების აგზნება შესაძლოა არა მხოლოდ ურთიერთდარტყმებით ან იონებსა და ელექტრონებს შორის შეჯახებით, არამედ გამოსხივებული კვანტების შთანთქმითაც. რკალში ამგვარი კვანტები წარმოიქმნება სხვა, ძალზე აგზნებული, ატომების რეკომბინაციის დროს.

ატომების ან მოლეკულების აგზნებას კვანტების შთანთქმით ეწოდება ფ ო ტ ო ი ო ნ ი ზ ა ც ი ა. შედუღების რკალის მკვრივ პლაზმაში ფოტოიონიზაცია თერმულ იონიზაციასთან შედარებით უმნიშვნელოა და ამიტომ ხშირად იგი მხედველობაში არ მიიღება.

პლაზმაში იონიზაციის პარალელურად განუწყვეტლივ მიმდინარეობს მისი გამაწონასწორებელი დ ე ი ო ნ ი ზ ა ც ი ი ს პროცესები: დამუხტული ნაწილაკების ნეიტრალურად რ ე კ ო მ ბ ი ნ ა ც ი ა, ელექტრონების წატაცება (მიკვრა, დაჭერა), გამტაროების დრეიფი და დიფუზიური პროცესები, რომლებიც აწონასწორებენ კონცენტრაციას (ა მ ბ ი პ ო ლ ა რ უ ლ ი დიფუზია).

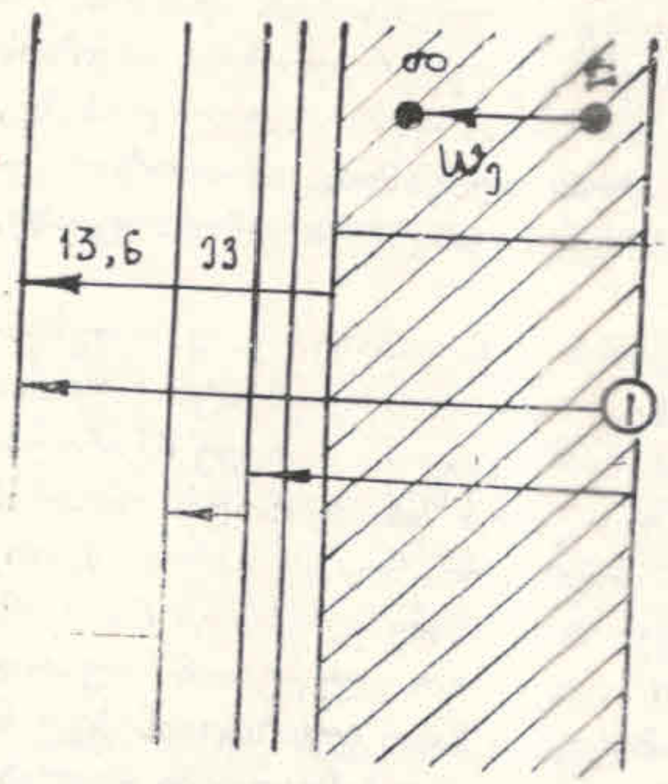
ნეიტრალური ნაწილაკების, იონებისა და ელექტრონების რეკომბინაციის სიჩქარე, როცა 1 მ³-ში მათი კონცენტრაციებია $n_i n_e n$, განისაზღვრება რეკომბინაციის კოეფიციენტით $R$

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_e}{dt} = \frac{dn}{dt} = -Rn^2. \qquad \text{(XIII.13)}$$

ამასთან, კოეფიციენტი $R$ იმდენად დიდია, რამდენადაც მეტია ნაწილაკების სიმკვრივე. იგი დამოკიდებულია აგრეთვე ნაწილაკების ტიპებზე, მათი არსებობის ხანგრძლივობასა და იონის ზომებზე, აგრეთვე მათ მახლობლად განლაგებულ სხეულებზე.

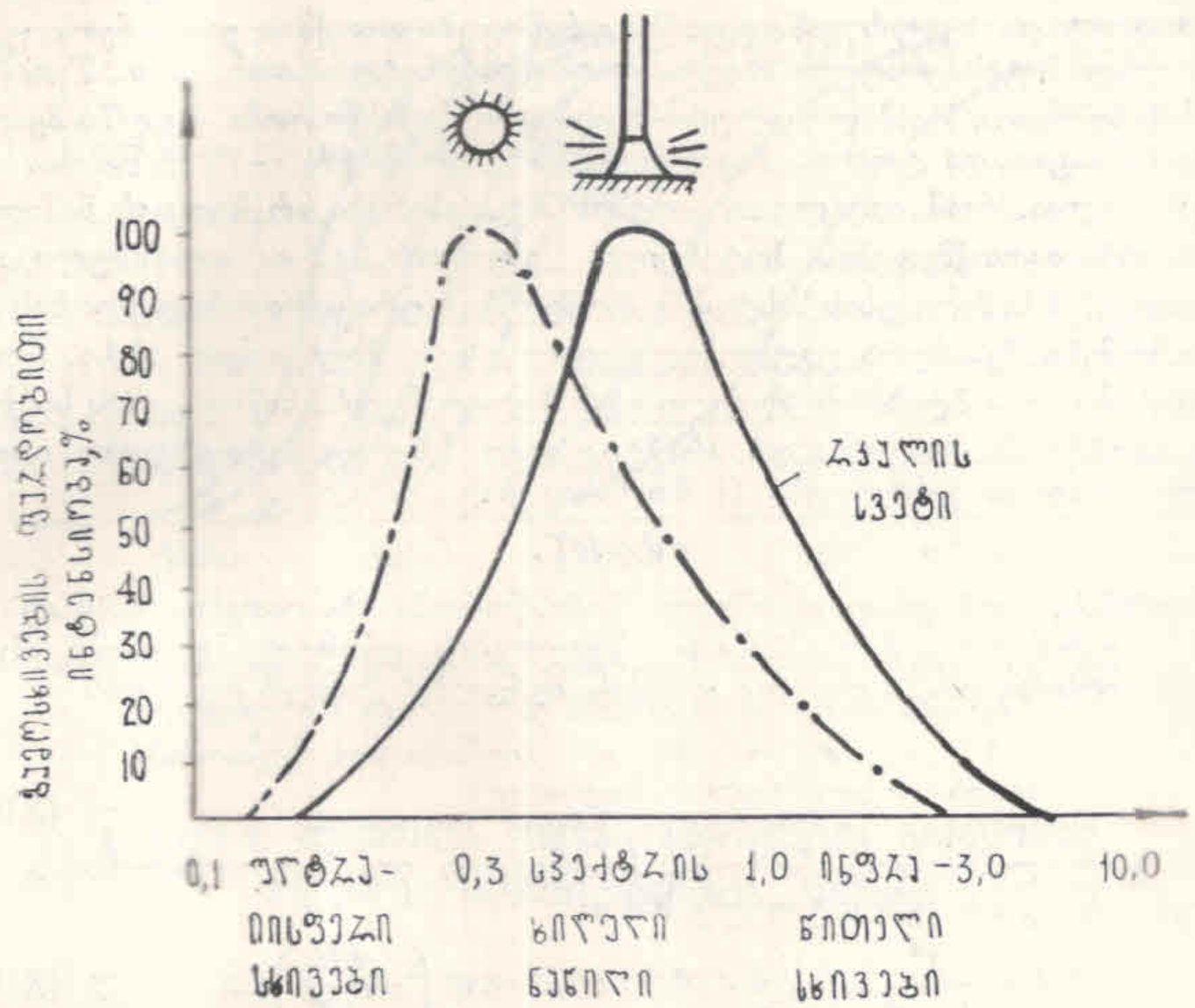
რეკომბინაციის კოეფიციენტის სიდიდე, რომელიც შეიცავს ყველა ზემოჩამოთვლილ პროცესს, შეადგენს $10^{-8} \div 10^{-10}$ სმ³/წამი, ამასთან $R_i \leqslant 10^{-6}$ სმ³/წამი, ხოლო $R_e \approx 10^{-13}$ სმ³/წამი.

ელექტრონის იონთან რეკომბინაციის მიზეზი შემდეგია: თავისუფალი ელექტრონი, რომელიც გაიფრენს იონის არეში, წარიტაცება ამ უკანასკნელის მიერ და გადადის მასთან ბმულ მდგომარეობაში. ამ დროს თავისუფლდება ენერგია, რომელიც ტოლია თავისუფალი ელექტრონის კინეტიკური და ბმის ენერგიების ჯამისა. მაგალითად, $W$ ენერგიის მქონე ელექტრონს წარიტაცებს პროტონი, რის შედეგადაც წარმოიქმნება წყალბადის ნორმალური ატომი. ამ დროს ენერგიის მთლიანი მოგება შეადგენს $w_3 + 13{,}6$ ევ (ნახ. XIII. 4). დაშტრიხული არე ეთანადება თავისუფალ ელექტრონებს. მათი კინეტიკური ენერგია აითვლება ნულოვანი საზის ზევით. ელექტრონის ნორმალურ მდგომარეობას, რომელიც ებმის წყალბადის ატომს, შეეფარდება უარყოფითი ენერგია (13,6·ევ).




ნახ. XIII.4. ელექტრონებისა და პროტონების რეკომბინაციის დროს შესაძლო ენერგეტიკული გადასვლების სქემატური გამოსახულება.

*a* და *b* წერტილებს შორის ელექტრონის ენერგიის ცვლილებას ეთანადება დამმუხრუჭებელი გამოსხივება. ლითონის ორთქლში შედუღების რკალის სპექტრი უახლოვდება მზის გამოსხივების სპექტრს, რომელიც მცირედ არის დაქანებული დიდი ტალღების მხარეს (ნახ. XIII.5).




ნახ. XIII.5. შედუღების რკალის სვეტის უწყვეტი სპექტრის შედარება მზის სპექტრთან.

## § XIII.2. შედუღების რკალის პლაზმასთან დაკავშირებული თერმოდინამიკის ელემენტები

ცნობილია, რომ რკალის სვეტი წარმოადგენს თავისებურ პლაზმას ანუ აირს, რომელიც შედგება ელექტრონების, იონების, ატომებისა და მოლეკულებისაგან. სრულად იონიზებულ პლაზმაში ნეიტრალური ნაწილაკები არ არსებობენ. თვით რკალის პლაზმა კვაზინეიტრალურია, ე. ი. პლაზმაში არსებული ელექტრონების უარყოფითი მუხტები თითქმის ანეიტრალებენ იონების დადებით მუხტებს. რადგანაც ელექტრონები თავიანთი მცირე ზომების გამო უფრო მოძრავნი არიან, ვიდრე დადებითი იონები, ამიტომ ისინი ველის გავლენით უფრო სწრაფად გადაადგილდებიან ანოდისაკენ, რის შედეგადაც რკალის სვეტი კათოდის მიმართ იღებს დადებით პოტენციალს. რკალის სვეტის მკვრივ არეში ნაწილაკებს შორის შეჯახებების შედეგად სწრაფად მყარდება ლოკალური წონასწორული მდგომარეობა. საწინააღმდეგო მოვლენა ჩანს განმუხტულ პლაზმაში, სადაც ნაწილაკების შეჯახებები თითქმის არ ხდება და წონასწორული მდგომარეობიდან გადახრაც ძალზე ხანგრძლივია. ნაწილაკების შეჯახებები იშვიათად გვხვდება აგრეთვე მაღალი ტემპერატურის პირობებშიც, ე. წ. ცხელ პლაზმაში, როცა

თბური მოძრაობის ენერგია ტოლია $RT=10-100$ ევ ან აღემატება მას. პლაზმას, რომლის $RT \approx 1$ ევ (11600 °$K$), ფიზიკაში უწოდებენ ც ი ვ პ ლ ა ზ მ ა ს. ცხელი პლაზმის შემთხვევაში ელექტრონული $T_e$ და იონური $T_i$ ტემპერატურები ერთმანეთის ტოლი არაა (ნახ. XIII. 6), მაგრამ აირის სიმკვრივის ზრდით მათი სიდიდე და სვეტის განივკვეთში განაწილება თითქმის ერთმანეთს უტოლდება. იონური ტემპერატურა ახლოა აირის ტემპერატურასთან, ე. ი. $T_i \approx T_g$.

აღსანიშნავია, რომ ლოკალური თერმული წონასწორობა რკალში მყარდება ძალზე სწრაფად და ტოლია, მაგალითად, არგონისათვის $\sim 10^{-12}$ წამისა.

ცნობილია, რომ იდეალური აირების შიგა ენერგია არ შეიცავს ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედების პოტენციურ ენერგიას, ე. ი. აღნიშნული აირები წარმოადგენენ ნაწილაკების სისტემას, რომელშიც ურთიერთმიზიდულობის ძალები და ზომები შესაძლოა უგულებელყოფილ იქნეს. მიუხედავად იმისა, რომ შედუღების რკალის პლაზმაში ადგილი აქვს მაღალ წნევას, ნაწილაკების სიმკვრივე მაინც ძალზე უმნიშვნელოა და პრაქტიკულად ხშირად მართებულად ითვლება იდეალური აირის განტოლება (1 მოლისათვის)

$$pV=RT.$$

პლაზმას, რომელსაც თერმული წონასწორობა ახასიათებს, ხშირად უწოდებენ თ ე რ მ უ ლ პ ლ ა ზ მ ა ს. შედუღების თერმულ პლაზმაში არჩევენ თერმულ იონიზაციას, როგორც აირების შექცევად ქიმიურ რეაქციას

$$\underset{\text{იონური აირი}}{A^+} + \underset{\text{ელექტრული აირი}}{e} = \underset{\text{ნეიტრალური აირი}}{A^0} + \text{(იონიზაციის მუშაობა)}. \qquad \text{(XIII.14)}$$

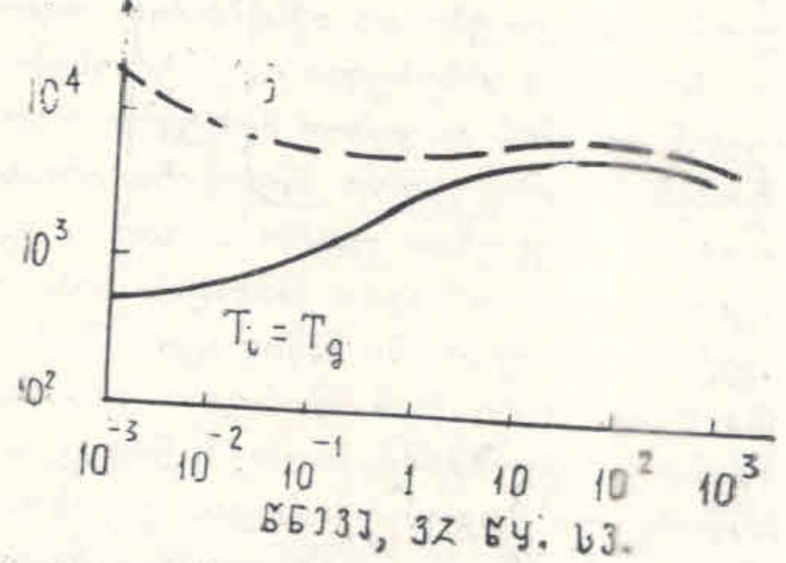
ამ განტოლების წონასწორობის მუდმივადან იონიზაციის ხარისხი $x$ გამოითვლება ს ა გ ა ს გ ა ნ ტ ო ლ ე ბ ი თ

$$\frac{x^2}{1-x^2}\, p = 2{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot a^2 T^{5/2} \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right), \qquad \text{(XIII.15)}$$

სადაც $a^2=\dfrac{g_e \cdot g_i}{g_0}=2\,\dfrac{g_i}{g_0}$ არის ქვანტური კოეფიციენტი;

$x$, $p$, $kT$; $eU_i$ — შესაბამისად, აირის იონიზაციის ხარისხი, მისი წნევა, ტემპერატურა და იონიზაციის ენერგია.

$g$ — სტატიკური (ქვანტური) წონა, რომელიც უპასუხებს ერთნაირი ენერგიების მქონე ნაწილაკების შესაძლო მდგომარეობათა რიცხვს, ელექტრონისათვის $g_e=2$, რაც შეესაბამება სპინის ორ მიმართულებას.



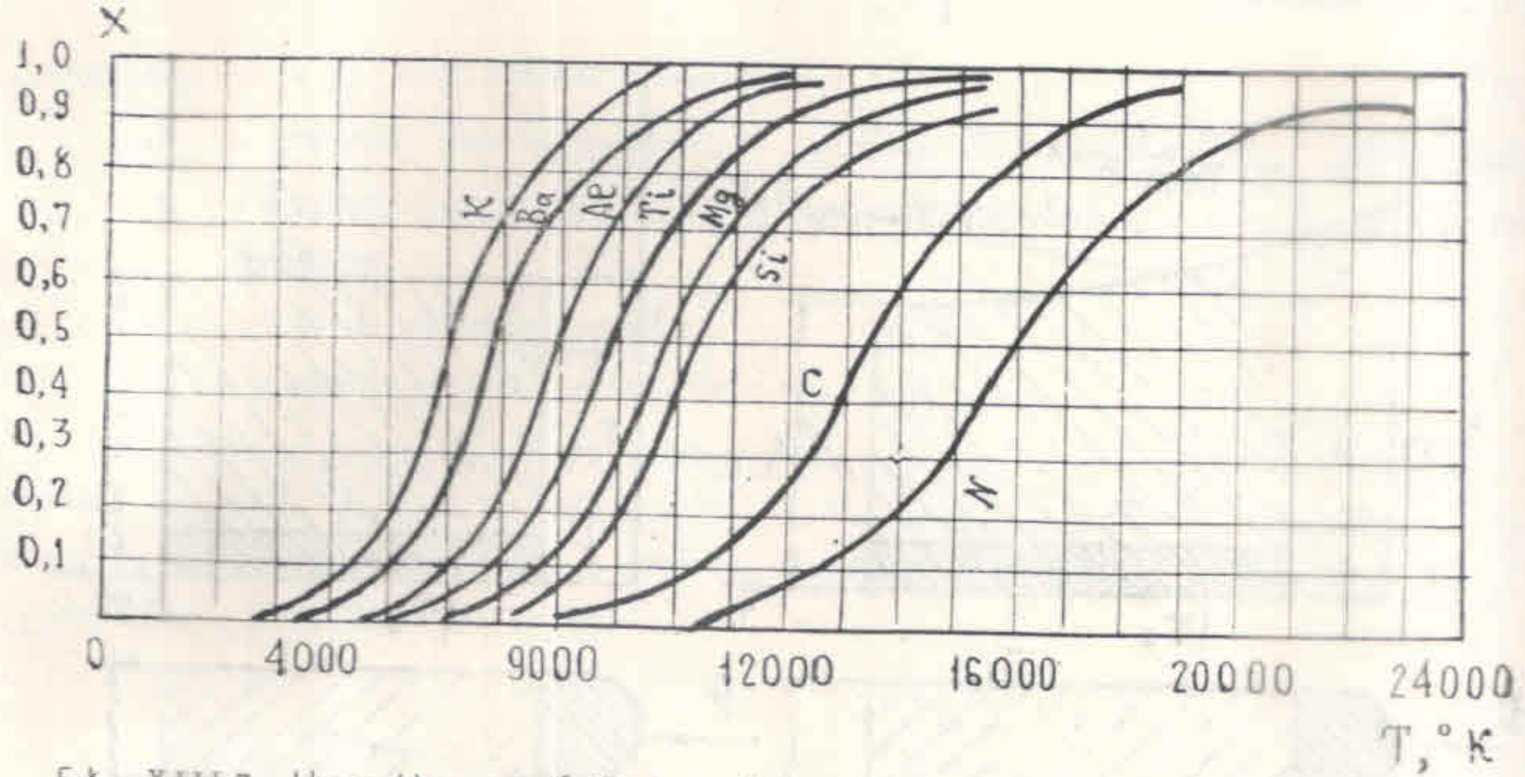

ნახ. XIII.6. რკალის სვეტში ელექტრონული $T_e$ და აირის $T_g$ ტემპერატურების დამოკიდებულება წნევაზე.

იონიზაციის ხარისხი, როგორც იყო განხილული, წარმოადგენს პლაზმაში იონიზებული ნაწილაკების (იონების ან ელექტრონების) შეფარდებას თავდაპირველად აღებულ რიცხვთან

$$x=\frac{n_i}{n_s+n_i}=\frac{n_e}{n_s+n_e}.$$

კ. ხრენოვის გამოანგარიშებით, $a^2$-ს სიდიდე იცვლება 1-დან 4-მდე. ხშირად $a^2$-ით აღნიშნავენ $g_i/g_0$ ფარდობას. საგას განტოლებით გაანგარიშებული იონიზაციის ხარის-

ხის. ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდს გააჩნია S-ის მაგვარი ფორმა (ნახ. XIII. 7): რამდენადაც მცირეა აირის იონიზაციის პოტენციალი, იმდენად სწრაფად (ე. ი. უფრო დაბალი ტემპერატურის პირობებში) მიიღწევა იონიზაციის მაღალი ხარისხი.




ნახ. XIII.7. სხვადასხვა ელემენტის იონიზაციის ხარისხის ტემპერატურული დამოკიდებულება ატმოსფერულ წნევაზე (S-ის მაგვარი მრუდები).

## § XIII.3. ლითონის დნობა შედუღების პროცესში და ელექტროდის დნობის სიჩქარე

რკალში ელექტროდის გახურება და დნობა. ცნობილია, რომ ელექტროდის ლითონის ღეროს დნობის სიჩქარე დამოკიდებულია გარედან შეტანილ სიმძლავრეზე. ეს დამოკიდებულება გამოისახება შემდეგი განტოლებით:

$$P = vF\gamma(S_ე - S_ღ), \qquad \text{(XIII.16)}$$

სადაც $S_ე$ არის ჩამოსაღვენთი წვეთის თბოშემცველობა;

$S_ღ$ — დენით გახურების შედეგად ღეროს თბოშემცველობა.

ეს განტოლება არ გვაძლევს საშუალებას ვიპოვოთ შეტანილ სიმძლავრესა და დნობის სიჩქარეს შორის ერთმნიშვნელოვანი დამოკიდებულება, რადგანაც მასში შედის კიდევ ერთი უცნობი — ჩამოსაღვენთი წვეთების თბოშემცველობა.

ასეთი დამოკიდებულების მოსანახად დავუშვათ შემდეგი:

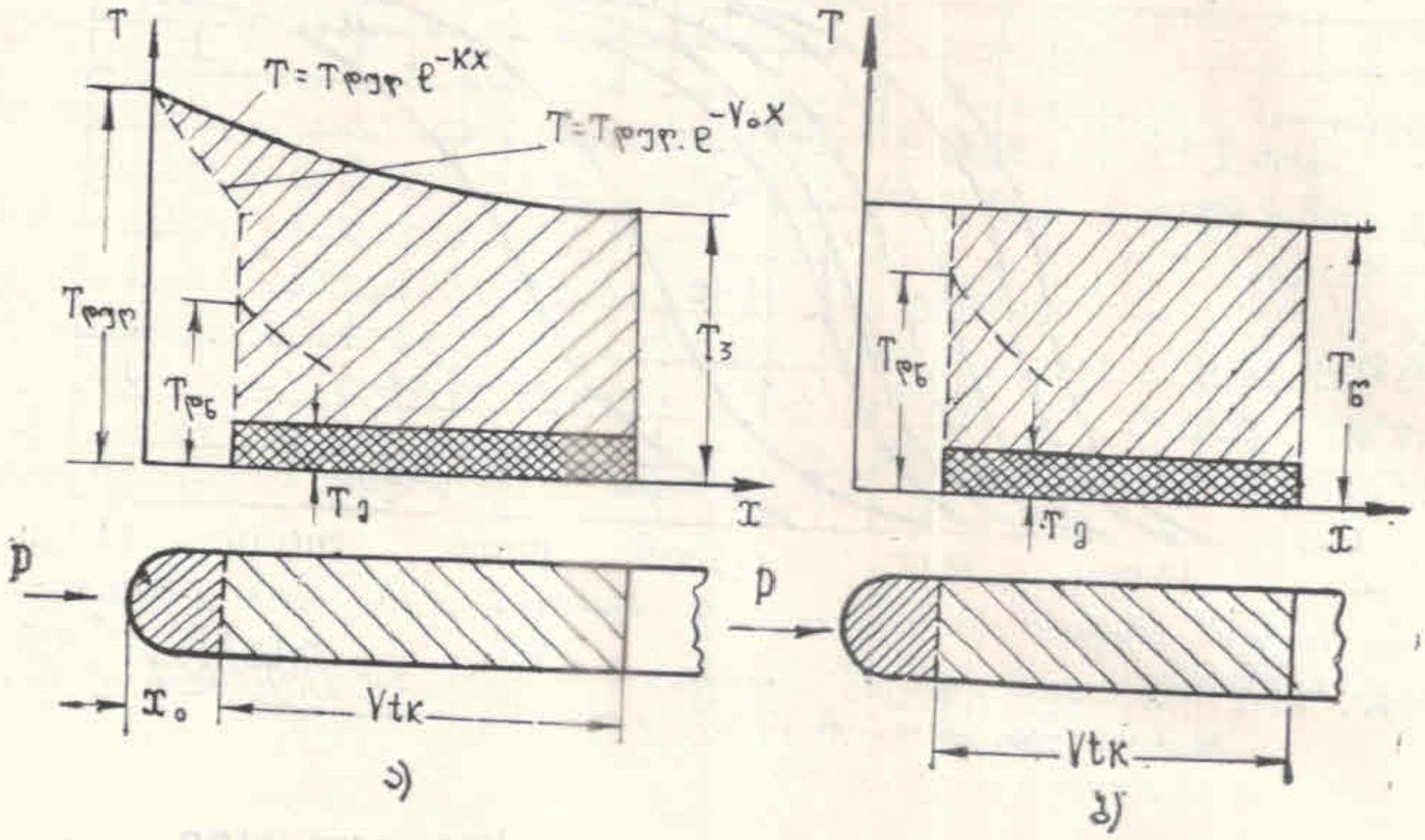
1. რკალის აქტიურ ლაქასთან მიმდებარე წვეთის ზედაპირულ თხელ ფენაში ტემპერატურა აღწევს ფოლადის დუღილის ტემპერატურას და შემდგომ ეცემა ღეროსაკენ ექსპონენციალურობის კანონით;

2. წვეთის ზედაპირიდან თბოგაცემა უგულებელყოფილია;

3. წვეთსა და ღეროს შორის დნობის საზღვრის გადაადგილების სიჩქარე მივიღოთ მუდმივად.

ა. ეროხინმა ცდების საფუძველზე დაადგინა, რომ თითოეული წვეთის ზრდასთან ერთად დნობის საზღვრის გადაადგილების სიჩქარე რამდენადმე მცირდება და წვეთის ზრდის სიჩქარე მერყეობს წვეთიდან წვეთისაკენ. წვეთის ზრდის საშუალო სიჩქარე რჩება მუდმივი. იგივე შედეგები მიიღო ი. პოხოდნიამ ელექტროდ УОНИ-13 ელექტროდით შედუღების პროცესში.

განვიხილოთ ელექტრონის ღეროს დნობის თბური მონაცემების სქემა ზემოთ დაშვებული პირობების მხედველობაში მიღებით. ლითონის გადატანისთანავე ელექტროდზე წვეთის დარჩენილ ნაწილში ტემპერატურული ველი ნაჩვენებია XIII.8. ა ნახაზზე.




ნახ. XIII.8. ელექტროდის დნობისას წვეთში ტემპერატურული ველის ცვლილება: ა — ტემპერატურის ექსპონენციალური განაწილების დროს; ბ — წვეთის თანაბარი გახურების შემთხვევაში.

ამგვარად, საწყისი ტემპერატურული ველი უნდა მყარდებოდეს ყელის გაწყვეტასთან დაკავშირებით, რომელიც წარმოიქმნება ლითონის გადატანის დროს. ამასთან, გაწყვეტის ადგილას დენის მაღალი სიმკვრივის გამო მიიღწევა დუღილის ტემპერატურა $T_{\text{დულ}}$. ღეროს მიმართულებით წვეთის ზრდის საწყის მომენტში ტემპერატურა ვარდება

$$T = T_{\text{დულ}} \cdot e^{-k_0 x_0} \qquad \text{(XIII.17)}$$

სადაც $k_0$ წვეთის წარმოქმნის საწყის მომენტში ღეროს მიმართულებით ტემპერატურის ვარდნის მახასიათებელი კოეფიციენტია;

წვეთის ზრდის $t_k$ დროის განმავლობაში გადნება $vt_k$ სიგრძის ელექტროდი, სადაც $v$ არის დნობის საზღვრის გადაადგილების სიჩქარე. წვეთის ზრდასთან ერთად მასში ტემპერატურის განაწილების კანონი შეიცვლება XIII.8,ბ ნახაზის შესაბამისად. წვეთის წარმოქმნის საბოლოო ეტაპზე მისი გადატანის წინ მასში ტემპერატურის განაწილების კანონს ექნება შემდეგი სახე

$$T = T_{\text{დულ}} \cdot e^{-k_1 x}, \qquad \text{(XIII.18)}$$

სადაც $k_1$ არის წვეთის წარმოქმნის საბოლოო სტადიაზე ღეროს მიმართულებით ტემპერატურის ვარდნის მახასიათებელი კოეფიციენტი.

სითბოს რაოდენობა, რომელიც გადაეცემა წვეთსა და ღეროს გახურების წყაროდან ერთი წვეთის წარმოქმნისათვის საჭირო დროის განმავლობაში, შეადგენს (ნახ. XIII.8.ა)

$$Pt_k = F\gamma \left[ C\left( \frac{T_{\text{დუ}} - T_{\text{დულ}} \cdot e^{-k_1 (x_0 + vt_k)}}{k_1} - \frac{T_{\text{დულ}} - T_{\text{დულ}} \cdot e^{-k_0 x_0}}{k_0} \right) + \right.$$

$$\left. + vt_k C_{\text{დნ}} - vt_k S_{\text{ღ}} \right], \qquad \text{(XIII.19)}$$

სადაც $C_{\text{დნ}}$ არის ღეროს დნობის სითბო;

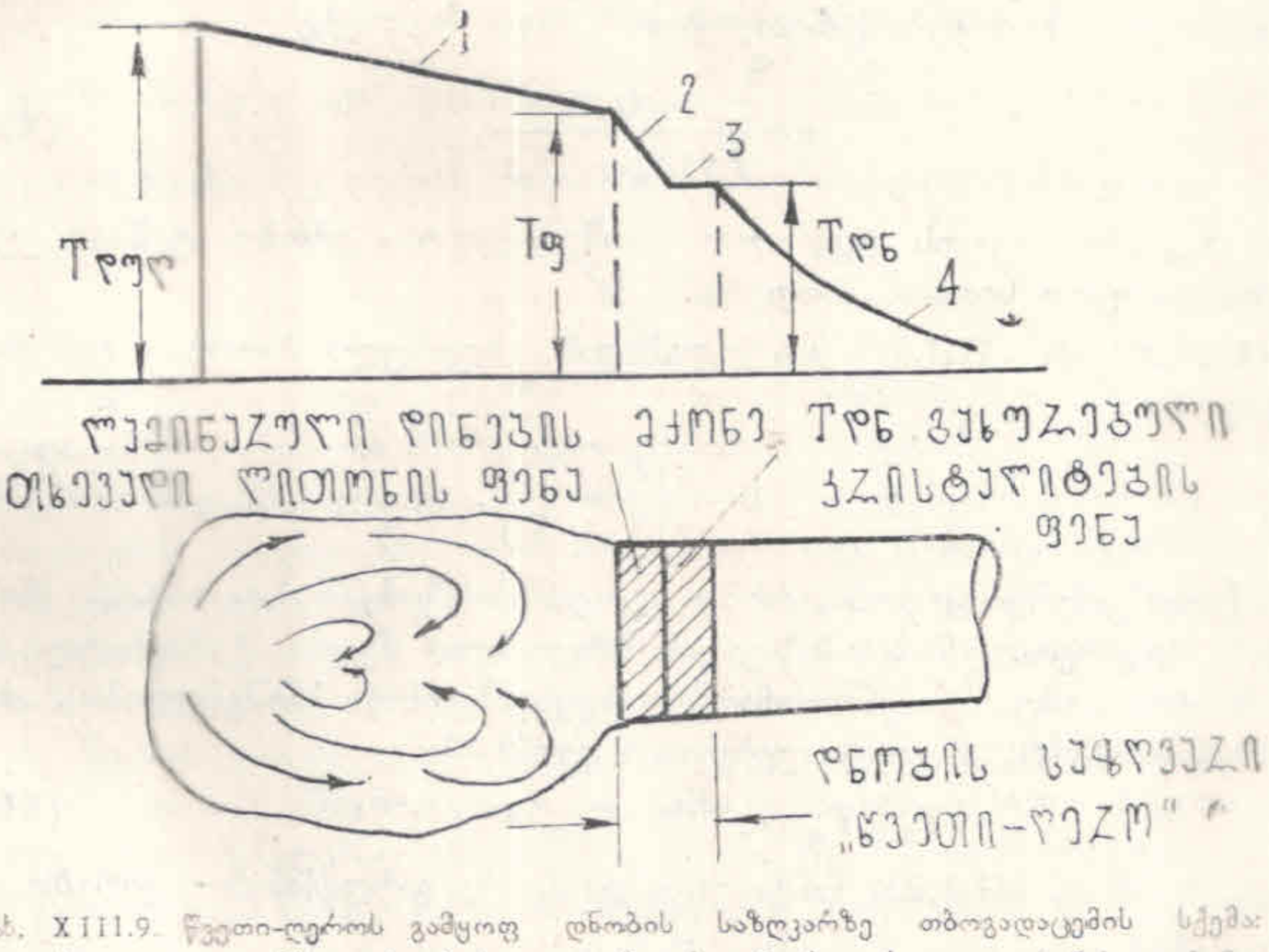
$S_{\text{ღ}}$ — ღეროს თბოშემცველობა დენით მისი წინასწარი გახურებისას;

$x_0$ — წვეთის გადატანის შემდეგ ღეროზე დარჩენილი გამდნარი ლითონის ნაწილი;

$C$ — ღეროს თბოტევადობა;

$F$ — ღეროს კვეთის ფართობი.

ამ განტოლებიდან წყაროს სიმძლავრეს, ელექტროდის დნობის სიჩქარესა და დენის გავლით ღეროს თბოშემცველობათა შორის კავშირის დასამყარებლად საჭიროა განვიხილოთ წვეთი-ღეროს გამყოფ დნობის საზღვარზე თბოგადაცემის პროცესი (ნახ. XIII. 9).




ნახ. XIII.9. წვეთი-ღეროს გამყოფ დნობის საზღვარზე თბოგადაცემის სქემა: 1 — თხევად ლითონში სითბოს დიფუზიურ-კონვექციური გადატანის უბანი; 2 — თხევად ლითონში სითბოს დიფუზიური გადატანის უბანი; 3 — დნობის ფარული სითბოს შეტანის უბანი; 4 — მყარ ღეროში სითბოს დიფუზიური გადატანის უბანი.

გამყოფი საზღვრის სხვადასხვა მხარეს ლითონი იმყოფება განსხვავებულ აგრეგატულ მდგომარეობაში. თხევადი წვეთი ინტენსიურად ირევა და მასში დნობის საზღვრისაკენ სითბოს გადატანა წარმოებს როგორც დიფუზიური თბოგამტარობით, ასევე თხევად ლითონში კონვექციის სახით. წვეთის თხელ ფენაში დნობის საზღვართან კონვექციურ თბოგადაცემას ადგილი არა აქვს, რადგანაც წვეთის ლითონის მოძრაობის სიჩქარე ნულს უახლოვდება. მეორე მხრიდან, დნობის საზღვრის მიმდებარე უბანზე არსებობს თხელი ფენა, რომლის მუდმივი ტემპერატურა ტოლია

დნობის ტემპერატურისა, რაც გამოწვეულია გაუმდნარ ღეროში დნობის ფარული სითბოთი. ამ ფენაში ღეროს მიმართულებით ტემპერატურის გრადიენტს აღგილი არა აქვს. დნობის საზღვარზე ორი თხელი ფენის არსებობა, რომელთაც გააჩნიათ განსხვავებული ხასიათის თბოგამტარობა, იწვევს მასში თერმულ წინაღობას. წვეთი-ღეროს საზღვრის ორივე მხარეს, რომელიც ხასიათდება აღნიშნული თხელი ფენით, უნდა წარმოიქმნას ტემპერატურათა სხვაობა. ღეროს თანაბარი სიჩქარით დნობის შემთხვევაში თბური ნაკადი წვეთი-ღეროს საზღვრის გავლით უნდა ხასიათდებოდეს, როგორც მუდმივი სიდიდე. ეს თბური ნაკადი გამოიანგარიშება ნიუტონის წესით

$$Q=\alpha F\,(T_{წ}-T_{დნ}), \tag{XIII.20}$$

სადაც $\alpha$ არის თბოგადაცემის კოეფიციენტი წვეთისა და ღეროს გამყოფ საზღვარზე;

$T_{წ}$ — დნობის საზღვრის მახლობლად არსებული თხევადი ფენის საწყის უბანზე წვეთის ტემპერატურა (ნახ. XIII.9);

$T_{დნ}$ — ღეროს დნობის ტემპერატურა.

დნობის საზღვარზე თბური ნაკადის გავლა განსაზღვრავს ღეროს დნობის სიჩქარეს და გამოისახება განტოლებით

$$v=\frac{Q}{F\gamma\,(S_{დნ}-S_{ღ})}, \tag{XIII.21}$$

სადაც $S_{დნ}$ არის ღეროს ხვედრითი თბოშემცველობა დნობის ტემპერატურაზე დნობის ფარული სითბოს ჩათვლით.

(XIII.20) და (XIII.21) განტოლებიდან ზღვრული პირობა გამოისახება ფორმულით

$$v=\frac{\alpha\,(T_{წ}-T_{დნ})}{\gamma\,(S_{დნ}-S_{ღ})}. \tag{XIII.22}$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ როცა დნობის სიჩქარე და $\alpha$ და $S_{ღ}$ მნიშვნელობები მუდმივია, დნობის საზღვრის მახლობლად წვეთის ტემპერატურაც $T_{წ}$ მისი ზრდის პროცესში უნდა ინარჩუნებდეს მუდმივ მნიშვნელობას. ამიტომ (XIII.17) და (XIII.18) განტოლებებიდან გვექნება

$$T_{წ}=T_{დულ}\cdot e^{-k_0x_0}=T_{დულ}\cdot e^{-k_1(x_0+vt_k)}. \tag{XIII.23}$$

(XIII.19) და (XIII.23) განტოლებების მცირე გარდაქმნებით ვიღებთ

$$P=\left(\frac{T_{წ}-T_{ჭულ}}{\ln T_{წ}-\ln T_{დულ}}C+C_{დნ}-S_{ღ}\right)vF\gamma. \tag{XIII.24}$$

თუ განვსაზღვრავთ (XIII. 22) განტოლებიდან $T_{წ}$-ს მნიშვნელობას და ჩავსვამთ (XIII. 24) განტოლებაში, მივიღებთ დამოკიდებულებას ღეროში მიტანილ სიმძლავრეს, დნობის სიჩქარესა და დენით გახურების შედეგად ღეროს თბოშემცველობას შორის

$$P=\left[\frac{\left(v\frac{\gamma(S_{დნ}-S_{ღ})}{\alpha}+T_{დნ}\right)-T_{დულ}}{\ln\left(v\frac{\gamma\,(S_{დნ}-S_{ღ})}{\alpha}+T_{დნ}\right)-\ln T_{დულ}}C+C_{დნ}-S_{ღ}\right]vF\gamma. \tag{XIII.25}$$

ამ განტოლებაში, ანალოგიურად (XIII. 16) განტოლებისა, $C$-ს წინა მამრავლი წარმოადგენს ჩამოსაღვენთი წვეთის საშუალო ტემპერატურას

$$T_{საშ.წ}=\frac{\left(v\frac{\gamma(S_{დნ}-S_ღ)}{\alpha}+T_{დნ}\right)-T_{დუღ}}{\ln\left(v\frac{\gamma(S_{დნ}-S_ღ)}{\alpha}+T_{დნ}\right)-\ln T_{დუღ}}. \qquad \text{(XIII.26)}$$

წვეთის საშუალო ტემპერატურა არაა დამოკიდებული ელექტროდის მავთულის ან ღეროს დიამეტრზე, გადატანის რიცხვსა და წვეთის გადატანის შემდეგ ღეროზე დარჩენილი თხევადი ლითონის რაოდენობაზე; იგი წარმოადგენს მხოლოდ მავთულის ან ღეროს დნობის სიჩქარის, დენით ღეროს გახურების ინტენსივობისა და ელექტროდის ლითონის თბოფიზიკური მახასიათებლების ფუნქციას.

ა. მაზელმა (XIII. 26) განტოლების ნაცვლად შეიმუშავა შედარებით სელსაყრელი და მოსახერხებელი განტოლება

$$T_{საშ.წ}=\frac{\gamma v(S_{დნ}-S_ღ)}{\alpha}\cdot\frac{T_{დუღ}-T_0}{T_{დუღ}-T_{დნ}}+T_0. \qquad \text{(XIII.27)}$$

რკალით 1 გ ელექტროდის გადაუხურებლად გადნობაზე იხარჯება ($S_{დნ}$—$-S_ღ$) ვატ/გ ენერგია. თუ აღვნიშნავთ $S_{რკ}=\frac{P}{vF\gamma}$ ხვედრით ენერგიას (ვატ/გ), რომელიც იხარჯება 1 გ ღეროს ლითონის გადნობასა და გადახურებაზე, მაშინ ფარდობა

$$\eta_ღ=\frac{S_{დნ}-S_ღ}{S_{რკ}} \qquad \text{(XIII.28)}$$

იქნება სითბოს წყაროს მიერ ელექტროდის ღეროს დნობის თბური მარგი ქმედების კოეფიციენტი, რომლის მნიშვნელობა მცირდება ღეროს ან მავთულის დნობის სიჩქარის ზრდასთან ერთად. $\eta_ღ$ მით უფრო სწრაფად მცირდება, რაც ნაკლებია თბოგაცემის კოეფიციენტი. იმ შემთხვევაში, როცა $\alpha\to\infty$ და წვეთში ტემპერატურის განაწილებას აქვს ექსპონენციალური ხასიათი, $\eta_ღ$ აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას (70%) და არ არის დამოკიდებული ღეროს დნობის სიჩქარეზე.

სითბოს ის რაოდენობა, რომელიც არ გამოიყენება ღეროს გადნობაზე და იხარჯება წვეთის გადახურებაზე ($\eta_{გა}P$), უნდა მონაწილეობდეს ნაკეთობის ჩადუღების ზონის შექმნაში. ეს სითბო განსაკუთრებით საჭიროა ნაკეთობებში დიდი ჩადუღების მისაღებად. ამავე დროს სითბო ($\eta_ღ P$), რომელიც გამოიყენება ღეროს გასადნობად, პრაქტიკულად არ მოქმედებს ჩადუღების ზონებზე, მხოლოდ ხელს უწყობს შენადუღი ნაკერის გაცივების შენელებას. ყოველივე ზემონათქვამიდან შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ნაკერში ძირითადი ლითონის ხვედრითი მონაწილეობა ელექტროდის დნობის სიჩქარის საფუძველზე უნდა იზრდებოდეს იმ დროსაც, როცა აბაზანაზე მოქმედი სითბოს წყაროს სიმძლავრე მუდმივია.

ელექტროდის დნობის სიჩქარე. ცნობილია, რომ საერთო ელექტრული სიმძლავრე, რომელსაც კვების წყარო ხარჯავს რკალის შენარჩუნებაზე, შესაძლოა წარმოვიდგინოთ ჯამით

$$IU_{რკ}=IU_ა+IU_ა+IU_ს=W_ა+W_ა+W_ს, \qquad \text{(XIII.29)}$$

სადაც $U_ა$ არის კათოდურ არეში ძაბვის ვარდნა;

$U_ა$ — ანოდურ არეში ძაბვის ვარდნა;

$U_ს$ —რკალის სვეტში ძაბვის ვარდნა.

კათოდური აირისათვის ენერგიის ბალანსი გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$IU_a = I\left(\varphi + \frac{3}{2}kT\right) + P_k, \qquad \text{(XIII.30)}$$

სადაც φ არის კათოდიდან ელექტრონების გამოსვლის ეფექტური მუშაობა;

$k$ — ბოლცმანის მუდმივა;

$T$ — პლაზმის ტემპერატურა.

ენერგია $W_a = I\left(\varphi + \frac{3}{2}kT\right)$ ელექტრონებს რკალის სვეტის პლაზმის გავლით გადააქვთ რკალის კათოდზე შიგა ენერგიის სახით. ამგვარად, სიმძლავრე, რომელსაც ხარჯავს დენის წყარო კათოდურ არეში, უშუალოდ კათოდზე მხოლოდ ნაწილობრივ გარდაიქმნება სითბოდ, ამიტომ კათოდური გახურების წყაროს თბური სიმძლავრე

$$P_a = W_a + W_\vartheta, \qquad \text{(XIII.31)}$$

სადაც $W_a = IU_a$ არის კათოდზე დახარჯული ელექტრული სიმძლავრე; შესაბამისად, — ანოდის გახურების წყაროს თბური სიმძლავრე იქნება

$$P_a = W_a + W_\vartheta. \qquad \text{(XIII.32)}$$

როგორც ჩანს, ელექტროდების მიმდებარე ზონების გახურების წყაროების თბურ სიმძლავრეთა ჯამი შეადგენს

$$P_a + P_a = W_a + W_a = IU_{a+a}. \qquad \text{(XIII.33)}$$

რკალის სვეტში დენის გავლის შედეგად გამოყოფილი თბური სიმძლავრე $P_k = W_k$.

ამგვარად, შედუღების რკალი შესაძლოა განვიხილოთ როგორც სამი სითბოს წყაროს ჯამი: ერთი მათგანი, სიმძლავრით $P_a$, განლაგებულია კათოდის ზედაპირზე არსებულ ბრტყელ ფენაში, მეორე $P_a$ სიმძლავრით — ანოდის ზედაპირის ბრტყელ ფენაში და მესამე, სიმძლავრით $P_k$ — რკალის სვეტში (ნახ. XIII.2), ე. ი.

$$IU_{რკ} = P_a + P_a + P_k. \qquad \text{(XIII.34)}$$

დაფარული ელექტროდის მიმდებარე არის თბური წყაროს სიმძლავრის ნაწილი იხარჯება აორთქლებაზე, დისოციაციასა და დაფარვის დნობაზე. ამიტომ მავთულისათვის მიღებული კანონები შესაძლოა გამოყენებულ იქნეს დაფარული ელექტროდებისთვისაც მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მასში ელექტროდის მიმდებარე თბური წყაროს მთელი სიმძლავრის მაგივრად მხედველობაში მივიღებთ მხოლოდ ნაწილს, რაც იხარჯება ელექტროდის ღეროს დნობაზე ე. ი. $\eta'_k P$.

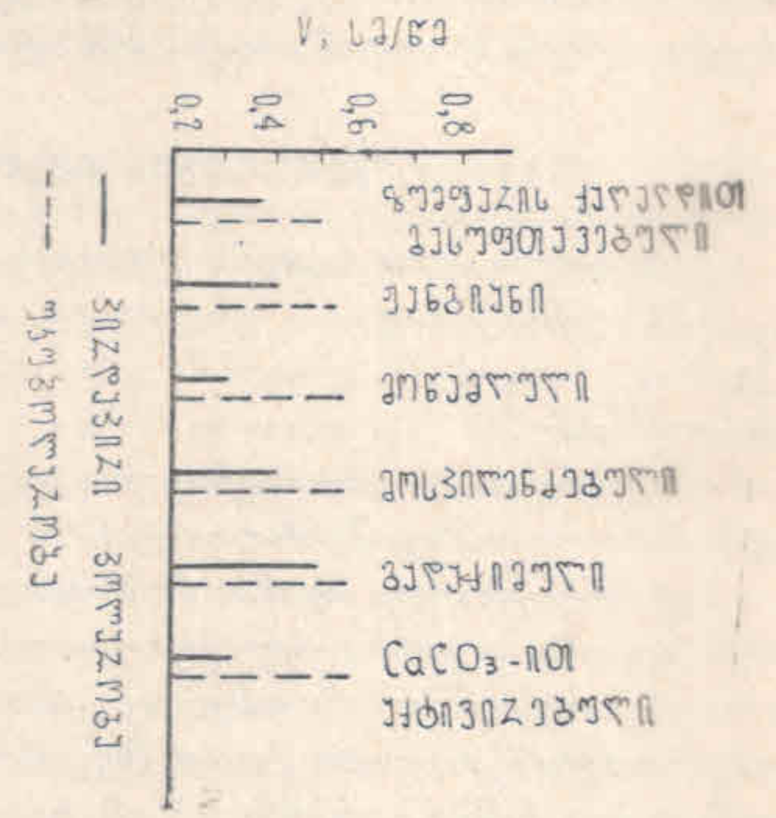
დნობის მიმდინარეობის რეგულირება შესაძლებელია დენის ან კათოდური ძაბვის ვარდნის ცვლილებით.

დენის ცვლილებით ელექტროდის დნობის მწარმოებლობის რეგულირება საერთოდ ცნობილია და არ განვიხილავთ. მხოლოდ უნდა აღვნიშნოთ, რომ დაფარული ელექტროდების შემთხვევაში დენის ზრდის შედეგად დნობის მწარმოებლობის ზრდას ზღუდავს ელექტროდის ღეროს გადახურება, რაც თითქმის გამორიცხულია ავტომატური და ნახევრადავტომატური შედუღების პროცესებში, რადგანაც ამ უკანასკნელ შემთხვევაში ფიგურირებს საელექტროდო მავთულის მხოლოდ მცირე გამონაშვერი.

გასაგებია, რომ დაფარული ელექტროდების დნობის მწარმოებლობის რე-

გულირებისათვის განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა კათოდური ძაბვის ვარდნის მოწესრიგებას, რაც შესაძლებელია ელექტროდის ზედაპირის სპეციალური დამუშავებით ან სხვადასხვა დაფარვების გამოყენებით. მაგალითად, ი. პაცკევიჩის გამოკვლევებით დადგენილია, რომ დაბალნახშირბადიანი ელექტროდის მავთულები, რომლებიც არ არიან ცარცის თხელი ფენით დაფარულნი, ხასიათდებიან 45%-ით მეტი დნობის მწარმოებლობით, ვიდრე ჩვეულებრივ წარმოებაში დამზადებული ელექტროდის მავთულები. დნობის ყველაზე დიდი მწარმოებლობა ახასიათებთ მავთულებს, რომელთა ზედაპირი გასუფთავებულია ლითონურ ბზინვარებამდე (70%-ით). XIII. 10 ნახაზზე მოცემულია იაპონელ მკვლევართა მიერ მიღებული შედეგები, რომლებიც ცხადყოფენ, თუ რამდენად არის დამოკიდებული მავთულის დნობის სიჩქარე მისი ზედაპირის დამუშავებაზე.

მკვლევართა ნაწილმა დაადგინა, რომ პირდაპირი პოლარობის შემთხვევაში ელექტროდის დნობის სიჩქარე დამოკიდებულია მის ქიმიურ შედგენილობაზე, რაც დაკავშირებულია მავთულის დამზადებასთან (მდუღარე, ნახევრადმშვიდი, მშვიდი). მშვიდი ფოლადისაგან დამზადებული მავთული დნება უფრო სწაფად, ვიდრე მდუღარე და ნახევრადმშვიდი. მდუღარე ფოლადის მავთული მისი ზედაპირის გასუფთავებისა და მოწამვლის შემდეგ პირდაპირი პოლარობისას დნება გაცილებით სწრაფად, ვიდრე დაუმუშავებელი ზედაპირის შემთხვევაში. ზედაპირის ხასიათი და ქიმიური შედგენილობა ახდენს გავლენას მავთულის დნობის სიჩქარეზე მხოლოდ პირდაპირი პოლარობის დენით შედუღების დროს. უკუპოლარობისას კი იმავე დენის პირობებში მავთულის ზედაპირის მდგომარეობა და ქიმიური შედგენილობა პრაქტიკულად მცირედ ცვლის დნობის სიჩქარეს. ამგვარად, ძირითად ლითონსა და ელექტროდს შორის რკალში სითბოს განაწილება დამოკიდებულია დენის პოლარობაზეც.




ნახ. XIII.10. მავთულის დნობის სიჩქარის დამოკიდებულება მისი ზედაპირის დამუშავებაზე; მავთულის შედგენილობა: 0,08% C; 41% Mn; 0,01% Si; 0,013% P; 0,01% S; 0,15% Cu; 0,03% Ni; 0,04% Cr.

ელექტროდის დნობის სიჩქარეზე მოქმედებს აგრეთვე ძირითადი ლითონის ტიპი და ქიმიური შედგენილობა. მაგალითად, ცნობილია, რომ შედუღების პროცესში მოკლე ჩართვების დროს ელექტროდის ბოლოს წარმოქმნილი წვეთი ირევა შედუღების აბაზანის ლითონთან. წვეთის გადატანის შემდეგ ძირითადი ლითონის გარკვეული ნაწილი გადაადგილდება ელექტროდის ბოლოზე, რაც იწვევს ელექტროდის კათოდის ემისიური მახასიათებლების შეცვლას.

უკუპოლარობის შემთხვევაში ელექტროდის დნობის სიჩქარე პრაქტიკულად არაა დამოკიდებული რკალის ნომინალურ ძაბვაზე, ოღონდ იმ შემთხვევაში, თუ შედუღების დენის წყაროს ვოლტ-ამპერული მახასიათებელი უცვლელია.

ელექტროდის ბოლოზე წვეთის ტემპერატურა განსაზღვრავს წვეთის წარმოქმნის სტადიაზე მეტალურგიული პროცესების მიმდინარეობას, აგრეთვე ელექტრო-

დის მრავალ ტექნოლოგიურ თვისებას და, უპირველეს ყოვლისა, ლითონის გადატანის ხასიათს.

მრავალი მკვლევარი იმ აზრისაა, რომ წვეთის ტემპერატურა დიდად არის დამოკიდებული რკალის ნომინალურ ძაბვაზე, დენსა და პოლარობაზე. ჯერჯერობით წვეთის ტემპერატურა ექსპერიმენტულად არაა დადგენილი, ამიტომ მისი საშუალო ტემპერატურა გამოიანგარიშება (XIII.27) განტოლებით, რომელიც გამოიყენება დაფარული ელექტროდებისათვის. სიმარტივისათვის ჯერ განვიხილოთ წვეთის ტემპერატურა ელექტროდის დნობის საწყის მომენტში, როცა $S_ღ = 0$. დაბალნახშირბადიანი ფოლადისათვის $\gamma = 7{,}8$ გ/სმ³; $\alpha = 8$ ჯოული/სმ². წამი °$K$; $S_{ღნ} = 1340$ ჯოული/გ; $T_{ღულ} = 3020°K$; $T_{ღნ} = 1720°K$; $T_0 = 2300$ °$K$. ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე მიღებულია, რომ ერთკომპონენტიანი დაფარვის ელექტროდის წვეთის ტემპერატურა რკალის ნომინალური ძაბვის ზრდით იზრდება 2540-დან 2770°$K$-მდე.

## § XIII.4. შედუღების რკალში ლითონის გადატანა

ცნობილია, რომ რკალში ლითონის გადატანაზე მოქმედებს შემდეგი ძალები:

ა) სიმძიმის ძალა — მიმართული ნაკეთობისაკენ, როცა შედუღება ხდება ჭვემოთ, აფერხებს ლითონის გადატანას ზევით — ჭერის მდგომარეობაში შედუღებისას;

ბ) დენის საკუთარი მაგნიტური ველის შემკუმშავი მოქმედება ელექტროდის გამდნარ ლითონზე (პინჩ-ეფექტი);

გ) ზედაპირული (ფაზათაშორისი) დაჭიმულობის ძალა, რომელიც აფერხებს წვეთის გადატანას ელექტროდიდან აბაზანაში;

დ) აირების წნევა, რომელიც ფართოვდება წვეთის შიგნით. აირების წნევის გაფართოება უახლოებს წვეთის ზედაპირს აბაზანას და ამით ხელს უწყობს ლითონის გადატანას ელექტროდიდან ნაკეთობაზე.

გარდა ჩამოთვლილისა, შედუღების პროცესში ლითონის გადატანისას წარმოიქმნება აირების რეაქტიული ქმედება, რომელიც პერიოდიულად გამოიტყორცნება თხევადი ლითონის მიერ. ამასთან ერთად, არ შეიძლება გამორიცხულ იქნეს წვეთსა და აბაზანაზე მოხეტიალე რკალის აქტიური ლაქების წნევა, რომელთა ჯამური ძალა გვაძლევს რკალის წნევას ელექტროდზე.

ნათელია, რომ სიმძიმის ძალა და პინჩ-ეფექტი არ არის დამოკიდებული რკალში წვეთის გახურებაზე. დანარჩენი ყველა ძალა დამოკიდებულია ელექტროდების მიმდებარე არეების გახურებაზე, ე. ი. დენის სიდიდესა და რკალის ენერგეტიკულ სტრუქტურაზე.

დენის დაბალი სიმკვრივის შემთხვევაში ($\leqslant 20$ ა/მმ²) პინჩ-ეფექტის ძალები არაა საკმარისი წვეთის მოწყვეტისა და მისი აბაზანში გადატანისათვის. ჩვეულებრივი მეთოდებით შედუღების შემთხვევაში პინჩ-ეფექტი შესამჩნევად არც მჭლავნდება და ძირითადი მნიშვნელობა ენიჭებათ სიმძიმისა და ზედაპირული დაჭიმულობის ძალებს.

ა. მაზელის გამოკვლევებმა ნათელჰყო, რომ ლითონის გადატანაზე სიმძიმის ძალა საგრძნობლად მოქმედებს მხოლოდ რკალის დაგრძელებისას, როცა შედუღების დროს გამორიცხულია მოკლე ჩართვები. შედუღების ეს რეჟიმი არ შეიძლება ჩაითვალოს ოპტიმალურად, რადგანაც ასეთი რკალის შემთხვევაში შეუძლებელია ვაწარმოოთ შედუღება ზემო (ჭერულ) და ვერტიკალურ მდგომარეო-

ბაში: წარმოქმნილი წვეთები მიექანებიან ქვევით და არ ხვდებიან აბაზანაში. ამგვარად, შედუღების ოპტიმალური რეჟიმების დროს, როცა ადგილი აქვს მოკლე ჩართვებს, წვეთის წონის როლი სხვა ძალებთან შედარებით უმნიშვნელოა.

პინჩ-ეფექტი აჩქარებს ლითონის თხევადი სვეტის გახლეჩვას და ხელს უწყობს მის გადატანას აბაზანში.

დაბალი ზედაპირული დაჭიმულობის მქონე წვეთებს ახასიათებთ დიდი მოძრაობისუნარიანობა ელექტროდის ბოლოზე, რაც იწვევს შედუღებისას წვეთების გადატანის რაოდენობრივ ზრდას. ზედაპირული დაჭიმულობის ზრდა კი იწვევს ლითონის გადატანის შეფერხებას. ზედაპირული დაჭიმულობის სიდიდეზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ტემპერატურა, რომლის ზრდაც იწვევს ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებას. დუღილის ტემპერატურაზე ეს ძალა უახლოვდება ნულს და ლითონის გადატანაზე არსებითად მოქმედებს მხოლოდ პინჩ-ეფექტის ძალები.

წვეთის შიგნით აირები გამოიყოფიან სხვადასხვა მიზეზებით: თუ ლითონი, რომლის ტემპერატურა მაღალია, შეიცავს ნახშირბადსა და ჟანგბადს, მიმდინარეობს ნახშირბადის ჟანგვის რეაქცია, რაც ტემპერატურის ზრდით ძლიერდება. უნდა ვიგულისხმოთ, რომ რამდენადაც დიდია წვეთის არსებობის დრო, იმდენად მეტი აირები გამოიყოფა მისგან.

ნახშირბადის ჟანგის წარმოქმნა არ არის ერთადერთი მიზეზი აირების ბუშტულების ზრდისა. ელექტროდის ლითონში ყოველთვის იმყოფება წყალბადისა და აზოტის გარკვეული რაოდენობა, რომელიც ლითონის დნობის დროს დიფუნდირებს წვეთის შიგნით არსებული აირის ღრმულებში და ხელს უწყობს აგრეთვე მათ გაფართოებას. ელექტროდის ღეროზე დაფარვებიც საგრძნობლად მოქმედებენ წვეთში აირების გამოყოფაზე, რაც აიხსნება ამ უკანასკნელთა წილზე ზემოქმედებით. დადგენილია, რომ წიდისა და წვეთის ურთიერთქმედების ქიმიური რეაქციები ხშირად მთლიანად მთავრდება წვეთის წარმოქმნის სტადიაზე.

აირების გამოტყორცნაზე საგრძნობ გავლენას ახდენს რკალში თბური პროცესები, რომლებიც რეგულირდებიან დაფარვის სახეობებით. ელექტროდის ღეროზე კვარცის სილის ან მდნობი შპატის თხელი ფენა, რომელიც იწვევს ნომინალური ძაბვისა და ელექტროდის მიმდებარე არეების თბური წყაროების სიმძლავრის ზრდას, ხელს უწყობს აირების ინტენსიურ გამოყოფასა და წვეთის განზიდვას. ამასთან უარესდება რკალის სტაბილურობა და ინტენსიური ხდება ლითონის გაშხეფვა. ცარცის თხელი ფენით დაფარვა კი იძლევა ზემოაღნიშნულის საწინააღმდეგო სურათს.

ელექტროდების სხვადასხვა თხელი ფენით დაფარვის გავლენით აირების გამოყოფის ინტენსივობის ცვლილებასთან ერთად ხაჭიროა აღვნიშნოთ მასზე დენის გავლენაც, რომელიც ზრდის ელექტროდზე გამოყოფილ სიმძლავრეს და წვეთის ტემპერატურას. ყოველივე ეს კი ზრდის წვეთის განზიდვის ძალას. ამასთან დაკავშირებით რკალის მდგრადობა დიდი დენის გამოყენებისას უარესდება, რადგანაც წარმოიქმნება სხვა ტიპის რეაქტიული ძალები რკალის აქტიური ლაქების პერიოდული რღვევებისა და ლითონის ორთქლის ნაკადის წყაროს საფუძველზე.

ზოგიერთი მკვლევარის მიერ დადგენილია, რომ 130 ა/მმ² დენის სიმკვრივემდე შეიმჩნევა ლითონის მსხვილწვეთოვანი გადატანა, თუმცა დენის ზრდით წვეთების ზომები რამდენადმე მცირდება. დენის სიმკვრივის შემდგომი ზრდა იწვევს ლითონის გადატანის ხასიათის მკვეთრ ცვლილებას. წვეთის ზომები მკვეთრად მცირდება, ხოლო მათი რაოდენობა იზრდება, რის გამოც ხდება მცირე ზო-

მების წვეთების უწყვეტ ნაკადად გადატანა ელექტროდიდან აბაზანაში. დენის ძალას, რომლის დროსაც იწყება ლითონის უწყვეტ ნაკადად გადატანა, ეწოდება კ რ ი ტ ი კ უ ლ ი. დენის შემდგომი ზრდა იწვევს ნაკადის ბრუნვას ელექტროდის გარშემო. ასეთ დენის ძალას ეწოდება მ ე ო რ ე უ ლ ი კ რ ი ტ ი კ უ ლ ი დ ე ნ ი.

ექსპერიმენტებით დადგენილია, რომ კრიტიკული დენი იმდენად მაღალია, რამდენადაც დიდია ელექტროდის დიამეტრი და ნაკლებია ელექტროდის გამოშვერილი ნაწილი მუნდშტუკიდან. კრიტიკული დენი იზრდება გამდნარი წვეთის ზედაპირული დაჭიმულობის ზრდასთან ერთად, მასზე გარკვეულ გავლენას ახდენს პოლარობაც.

ლითონის უწყვეტ ნაკადად გადატანაზე მოქმედებს აგრეთვე რკალის ატმოსფეროც. მაგალითად, ნახშირორჟანგში შედუღების დროს რკალის ატმოსფერო არ გვაძლევს საშუალებას მივიღოთ ლითონის ნაკადური გადატანა 1000 ა დენზედაც კი.

ლითონის წვეთურიდან ნაკადურად გადატანის მიზეზი დღეისათვის ცნობილი არაა.

ელექტროდის დაფარვების შემადგენლობაში დაბალი იონიზაციის პოტენციალის მქონე ნივთიერებების შეყვანა იწვევს რკალის ანთების მდგრადობის ზრდას. რკალის მდგრადობაზე იონიზატორების გავლენის გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ ამ პროცესში გადამწყვეტი ადგილი უკავია იონიზატორის ორთქლს, რომელიც ხვდება რკალის სვეტში და უზრუნველყოფს პლაზმის იონიზაციის ხარისხისა და სვეტის ელექტროგამტარობის ზრდას.

შედუღებისას ფხვნილგული ორფენიანი კონსტრუქციის მავთულის გამოყენების შემთხვევაში ლითონის გადატანის ხასიათს აფასებენ შემდეგი მაჩვენებლებით: წვეთების მოწყვეტის სიხშირით ($n$); წვეთების გადატანებს შორის დროით ($\tau$); მოწყვეტილი წვეთის მასით ($m$), რომელიც განისაზღვრება ფორმულით

$$m = v_{ე.ს} \cdot m_მ \cdot \tau_წ, \qquad \text{(XIII.35)}$$

სადაც $v_{ე.ს}$ არის ელექტროდის მიწოდების სიჩქარე; $m_მ$ — მავთულის ლითონური ნაწილის ერთეული სიგრძის მასა; $\tau_წ$ — ელექტროდის ბოლოზე წვეთის ქმედების საშუალო დრო. მოცემული ფორმულა გამოიანგარიშება

$$\tau_წ = \left(\frac{m_0}{m} + \frac{1}{2}\right)\tau, \qquad \text{(XIII.36)}$$

სადაც $m_0$ არის თხევადი ლითონის მასა, რომელიც რჩება ელექტროდის ბოლოზე წვეთის მოწყვეტის შემდეგ. გამოსახულება $\frac{m_0}{m}\tau$ გვიჩვენებს, თუ რა დროის განმავლობაში მოხდება ელექტროდის ბოლოზე დარჩენილი ლითონის განახლება, ხოლო გამოსახულება $\frac{1}{2}\tau$ წარმოადგენს $m$ მასის მქონე გარდამავალი წვეთის არსებობის საშუალო დროს. წვეთის ქმედების საერთო დრო $\tau_ქ$ გამოისახება ჯამით

$$\tau_ქ = \tau_წ + \tau_ს, \qquad \text{(XIII.37)}$$

სადაც $\tau_ს$ არის რკალის მონაკვეთში წვეთის გადაფრენის დრო.

# შედუღების თბური პროცესების თეორია

## § XIV.1. ძირითადი ცნებები და განმარტებანი

შედუღების თბური პროცესების თეორიის ერთ-ერთი ძირითადი საკითხია იმ პირობების განსაზღვრა, რომელიც განაპირობებს ნაკეთობის აუცილებელ გახურებასა და შედუღებას. თუმცა ამით არ შემოიფარგლება და ამოიწურება თბური პროცესების თეორიის შესწავლა.

ცნობილია, რომ ყოველი მყარი სხეულის გახურება თუ გაცივება იწვევს მასში სხვადასხვა ფიზიკურ და ქიმიურ პროცესს, მაგალითად, დნობას, კრისტალიზაციას, სტრუქტურულ გარდაქმნებს, მოცულობით ცვლილებებს, ძაბვებისა და პლასტიკური დეფორმაციების წარმოქმნას. ეს პროცესები საფუძვლად უდევს მასალისა და მთლიანად კონსტრუქციის თვისებებისა და მდგომარეობის არსებით ცვლილებას, რასაც, თავის მხრივ, მივყავართ მათი ხარისხის ცვლილებამდე. რომ განვსაზღვროთ ამ პროცესების მიმდინარეობის ხასიათი, აუცილებელია ვიცოდეთ სხეულში როგორ ნაწილდება ტემპერატურა და რა ცვლილებები ხდება დროის გარკვეულ ერთეულში. დროის კატეგორია წარმოადგენს შედუღების თბური პროცესების თეორიის მეორე ძირითად საკითხს. ორივე საკითხი — ტემპერატურის განაწილებისა და დროის მონაკვეთში მიმდინარე ცვლილებებისა — განიხილება ერთმანეთთან მჭიდრო კავშირში.

შედუღების თბური პროცესების თეორია წარმოადგენს მყარ სხეულებში თბოგამტარობის ზოგადი თეორიის ნაწილს.

შედუღების თბური პროცესების თეორიის ჩამოყალიბებასა და განვითარებაში ძირითადი დამსახურება მიუძღვით აკად. ნ. რიკალინსა და სხვა საბჭოთა მეცნიერებს.

განვიხილოთ თბური პროცესების თეორიის ძირითადი ცნებები და განმარტებანი.

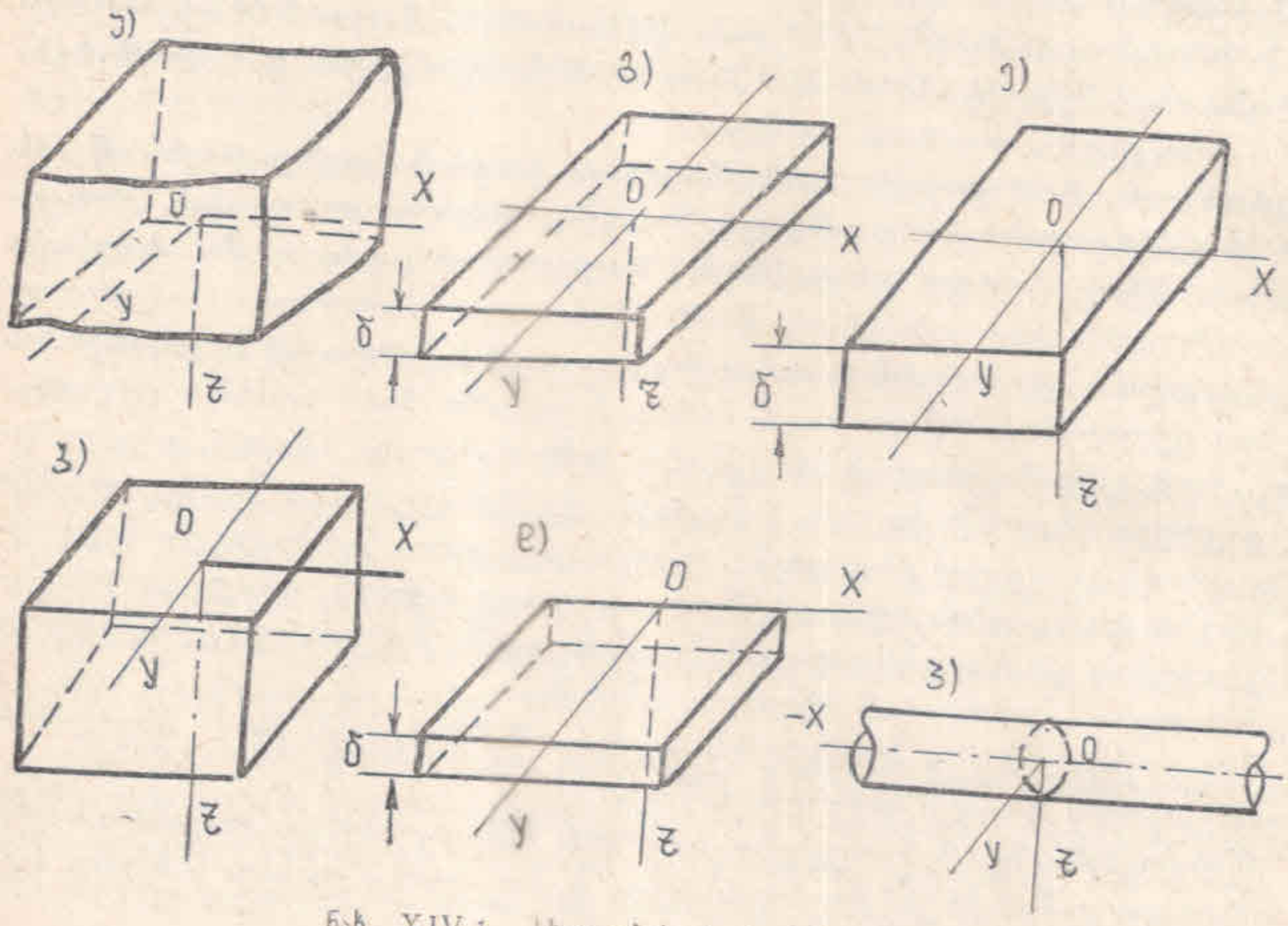
როგორც ვიცით, შესადუღებელი სხეულების ფორმები და ზომები სხვადასხვაა, რაზედაც არსებითად დამოკიდებულია სხეულში სითბოს გავრცელება. თბური პროცესების შესწავლისათვის სხეულის ფორმის ზუსტი აღრიცხვა შეუძლებელია, რადგანაც ეს მიგვიყვანს ისეთ რთულ გამოსახულებებსა და გაანგარიშებამდე, რომელთა გამოყენებაც პრაქტიკულად შეუძლებელი იქნება. ამიტომ საჭიროა ეს ურთულესი ფორმები დავიყვანოთ უმარტივეს მონაცემებამდე, რომლის დროსაც მიიღწევა არც თუ ისე დიდი ცდომილება. ასეთი სქემატიზმის გამოყენება უნდა ემყარებოდეს პროცესის ფიზიკურ არსს მთლიანობაში. განვიხილოთ რამდენიმე ძირითადი სქემა, რაზედაც შესაძლოა დავიყვანოთ ამა თუ იმ სხეულის ფორმა, რის შედეგადაც გაადვილდება სხეულში თბური პროცესების შესწავლა:

ა) უ ს ა ს რ უ ლ ო ს ხ ე უ ლ ი. თუ სხეულის საზღვრები არ მოქმედებენ სითბოს გავრცელებაზე, მაშინ იგი შესაძლოა შევცვალოთ ისეთი უსასრულო სხეულით, რომელსაც გააჩნია შეუზღუდავი განფენილობა სამივე — $x$, $y$, $z$ — ღერძის მიმართულებით (XIV.1,ა).

ბ) ნ ა ხ ე ვ რ ა დ უ ს ა ს რ უ ლ ო ს ხ ე უ ლ ი. ამ სქემას ეთანადება ისეთი მასიური სხეული, რომელიც ერთი მხრიდან შემოსაზღრულია $z=0$ სიბ-

რტყით (ნახ. XVI, 1, ბ), დანარჩენი ზედაპირები კი იმყოფება საგრძნობლად შორ მანძილზე და არ მოქმედებენ სითბოს გავრცელებაზე.

გ) უსასრულო ფირფიტა წარმოადგენს ორი პარალელური $z=0$ და $z=\delta$ სიბრტყით შემოსაზღვრულ სხეულს. ამ სქემის გამოყენებისას იგულისხმება, რომ ტემპერატურა სხეულის მთელ სისქეზე თანაბრად არის განაწილებული და სითბოს შეუძლია გავრცელება $x$ და $y$ ღერძების მიმართულებით (ნახ. XIV. 1, გ).




ნახ. XIV.1. სხეულების საანგარიშო სქემა.

დ) ნახევრადუსასრულო ფირფიტა არის სხეული, რომელიც შემოსაზღვრულია, ერთი მხრივ, ორი პარალელური $Z=O$, $Z=\delta$ სიბრტყით, ხოლო, მეორე მხრივ, $y=O$ სიბრტყით (ნახ. XIV.1, დ).

ე) ბრტყელი ფენა წარმოადგენს ფირფიტას, რომლის სისქის წერტილებში ტემპერატურა არაა თანაბრად განაწილებული. ეს სქემა გამოიყენება იმ შემთხვევაში, როცა სხეულის სისქე არაა იმდენად დიდი, რომ უგულებელვყოთ $z=\delta$ სიბრტყის შემოსაზღვრის მოქმედება და ჩავთვალოთ სხეული ნახევრადუსასრულოდ (ნახ. XIV,1, ე).

ვ) უსასრულო ან ნახევრადუსასრულო ღეროები წარმოადგენენ სწორხაზობრივი ან მრუდხაზობრივი ღერძის მქონე სხეულებს, რომლის განივკვეთის ფართობში ტემპერატურა თანაბრად არის განაწილებული (ნახ. XIV.1, ვ).

გარდა ჩამოთვლილი სქემებისა, პრაქტიკაში გვხვდება სხვა მარტივი სქემებიც; მაგალითად, თხელკედლიანი ცილინდრი, მთლიანი ცილინდრი და სხვა.

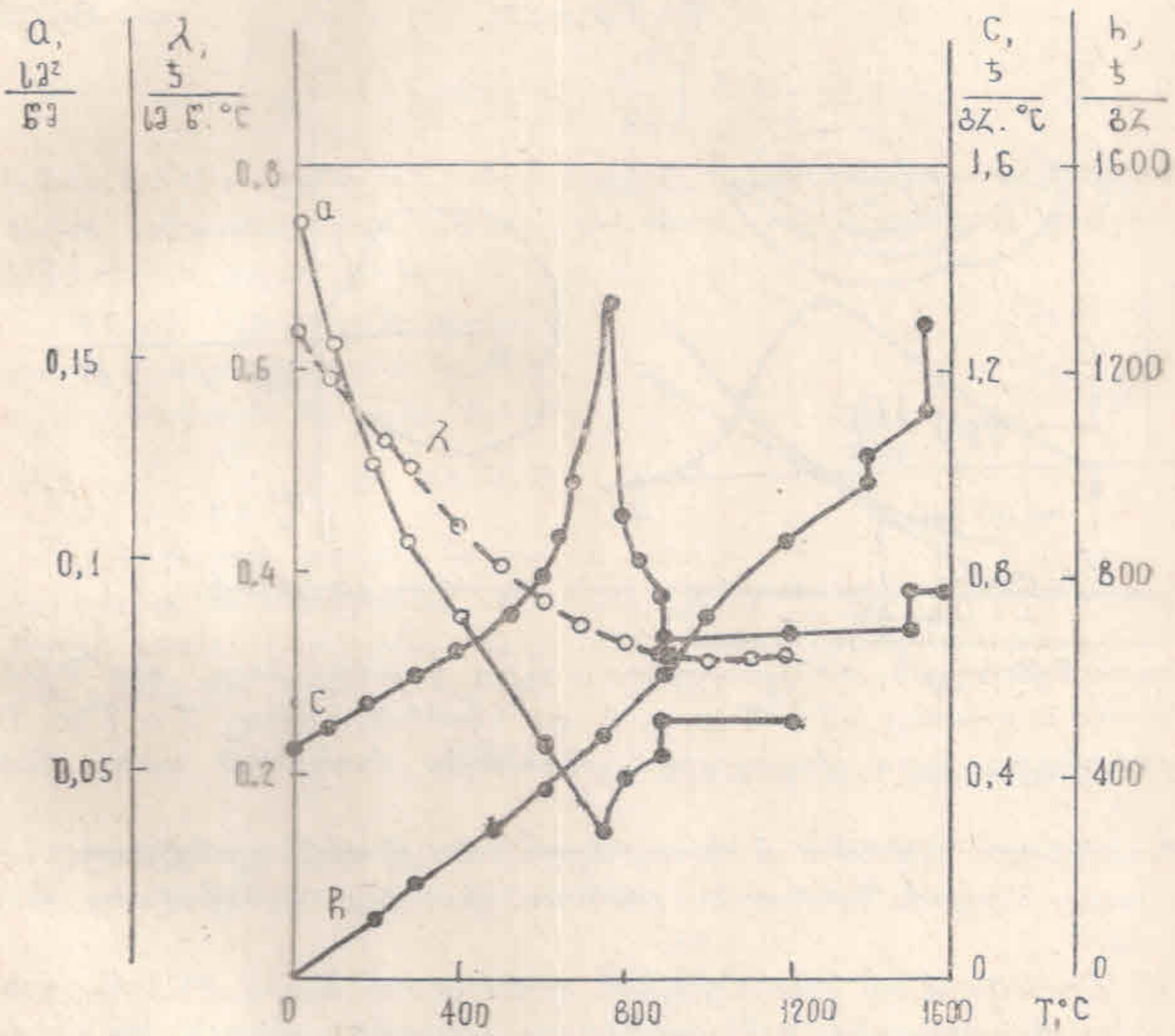
განვიხილოთ მოკლედ ძირითადი თბოფიზიკური სიდიდეები.

სითბოს ხვედრითი ოდენობა $h$ (ჯოული/გ), ანუ თბოშემცველობა გამოსახავს სითბოს იმ რაოდენობას, რომელიც მიეწოდება 1 გ მასის მქონე სხეულს $T_1$-დან $T_2$ ტემპერატურამდე გახურებისათვის. გაანგარიშებისას

თბოშემცველობა აითვლება 0 °C-დან და არა აბსოლუტური ნულიდან. ლითონებში არაკრიტიკულ წერტილებში თბოშემცველობა ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მონოტონურად იზრდება. ალოტროპიული ან ფაზური გარდაქმნების შესაბამის კრიტიკულ წერტილებში კი, როდესაც მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმა ან გამოყოფა, თბოშემცველობა იცვლება ნახტომისებურად (ნახ. XIV.2).

ფ ა ზ უ რ ი გ ა რ დ ა ქ მ ნ ი ს ხ ვ ე დ რ ი თ ი ს ი თ ბ ო $l$ (ჯოული/გ) სხეულის ერთეული მასის მიერ შთანთქმული ან გამოყოფილი სითბოს რაოდენობაა ფაზური გარდაქმნის დროს

$$l = \frac{L}{m} .$$




ნახ. XIV.2. მკრთენახშირბადიანი ფოლადის (0,01% $C$) თბოფიზიკური თვისებები: თბოშემცველობა $h$; ეფექტური თბოტევადობა $C$; თბოგამტარობის კოეფიციენტი $\lambda$; ტემპერატურაგამტარობის კოეფიციენტი $Q$ 0÷1600°C შუალედში.

მ ა ს ი ს ჭ ე შ მ ა რ ი ტ ი ხ ვ ე დ რ ი თ ი თ ბ ო ტ ე ვ ა დ ო ბ ა $MC$ (ჯოული/გ·გრად.) სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც საჭიროა სხეულის ერთეული მასის ტემპერატურის 1-ით შეცვლისათვის (ნახ. XIV.2). გაანგარიშებისას ძირითადად გამოიყენება მასის საშუალო ხვედრითი თბოტევადობა $T_1$—$T_2$ აღებულ ტემპერატურულ ინტერვალში

$$C_{საშ} = \frac{h_2 - h_1}{T_2 - T_1} . \qquad \text{(XIV.1)}$$

გაანგარიშებებში შესაძლოა გამოყენებულ იქნეს აგრეთვე ჰეშმარიტი $C$ და საშუალო $C_{საშ}$ ხვედრითი მოცულობითი თბოტევადობა (ჯოული/სმ³ გრად.), რომელიც დაკავშირებულია მასის ხვედრით თბოტევადობასთან შემდეგი დამოკიდებულებებით

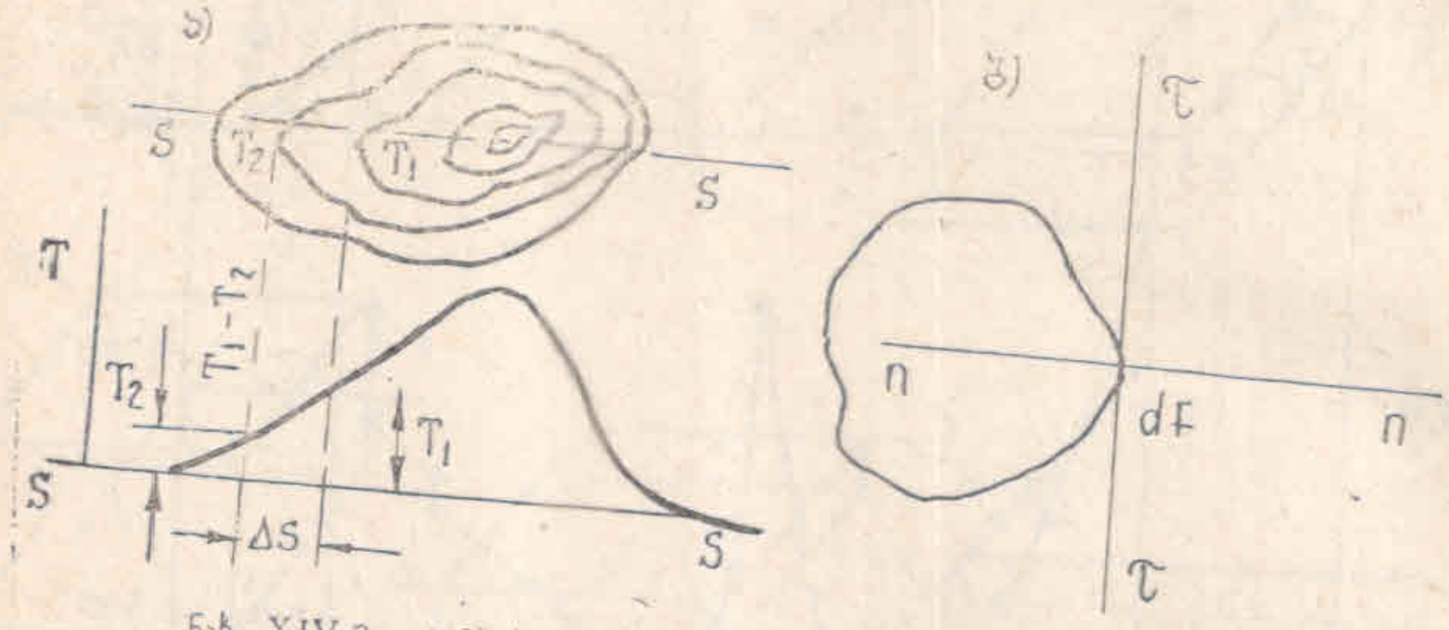
$$C = c\rho,$$

$$C_{საშ} = c_{საშ} \cdot \rho, \qquad \text{(XIV.2)}$$

სადაც $\rho$ სხეულის სიმკვრივეა ნორმალურ ფიზიკურ პირობებში.

ტ ე მ პ ე რ ა ტ უ რ უ ლ ი ვ ე ლ ი წარმოადგენს სხეულში ტემპერატურის გავრცელებას დროის კონკრეტულ მომენტში. საერთოდ, ტემპერატურა შესაძლოა იყოს არა მხოლოდ $x$, $y$, $z$ კოორდინატების ცალკეული წერტილების ფუნქცია, არამედ დროის ფუნქციაც

$$T = T(x, y, z, t). \qquad \text{(XIV.3)}$$




ნახ. XIV.3. ტემპერატურული ველის იზოთერმული გამოსახულება.

ბოლო შემთხვევაში ტემპერატურული ველი მოცულობითია. იგი შესაძლოა იყოს ბრტყელიც $T = T(x, y, t)$ და სწორხაზობრივიც $T = T(x, t)$. ტემპერატურული ველი გრაფიკულად გამოისახება იზოთერმის სახით (ნახ. XIV.3, ა).

იზოთერმული ზედაპირი ან იზოთერმული ხაზი ეწოდება გეომეტრიულ ადგილს, სადაც სხეულის წერტილებს გააჩნიათ ერთნაირი ტემპერატურა (ნახ. XIV.3, ა).

$SS$ სწორხაზობრივი მიმართულებით უსასრულოდ მცირე $\partial S$ მონაკვეთზე ტემპერატურის ცვლილებას ტემპერატურული გრადიენტი ეწოდება და ასე გამოისახება

$$\operatorname{grad} T_{ss} = \frac{\partial T}{\partial S}. \qquad \text{(XIV.4)}$$

$x_0, y_0, z_0$ კოორდინატების მიხედვით ტემპერატურული ველის რომელიმე მოცემულ წერტილში ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე $t_0$ დროის გარკვეულ მომენტში გამოისახება კერძო წარმოებულით, რომელიც მიიღება ტემპერატურის შეფარდებით დროსთან

$$W_T(x_0, y_0, z_0, t_0) = \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t_{x_0, y_0, z_0, t_0}}. \qquad \text{(XIV,5)}$$

ცნობილია, რომ საერთოდ სითბოს ენერგიის გადაცემა ხორციელდება: თბოგამტარობით, კონვექციითა და სხივური ენერგიით (ანუ რადიაციით). მყარი სხეულე-

მისათვის დამახასიათებელია სითბოს გადაცემის პირველი სახე, ხოლო მეორე სახე — კონვექცია — დიდ როლს ასრულებს სითხეებსა და აირებში სითბოს გადაცემისას. ფურიემ შეიმუშავა მყარ სხეულებში თბოგადაცემის კანონი, რომელიც ამყარებს რაოდენობრივ კავშირს ლითონის თბოგამტარობას, ტემპერატურის გრადიენტსა და თბურ ნაკადს შორის.

მაგალითისათვის განვიხილოთ სითბოს გადაცემა ღეროში, რომელშიც ტემპერატურის გავრცელება მისი სიგრძის სხვადასხვა ადგილზე სხვადასხვაა — ცვლადია (ნახ. XIV.4). სითბოს რაოდენობა $dQ_\tau$, რომელიც თბოგადაცემის შედეგად $dt$ დროში გადაადგილდება $F$ განივკვეთის ფართობის გავლით, პროპორციულია ტემპერატურის გრადიენტისა $\frac{dT}{dx}$ განხილულ განივკვეთში, ფართობით $F$ და $dt$ დროით

$$dQ_\tau = \lambda\left(-\frac{dT}{dx}\right)\cdot F\cdot dt. \qquad \text{(XIV.6)}$$

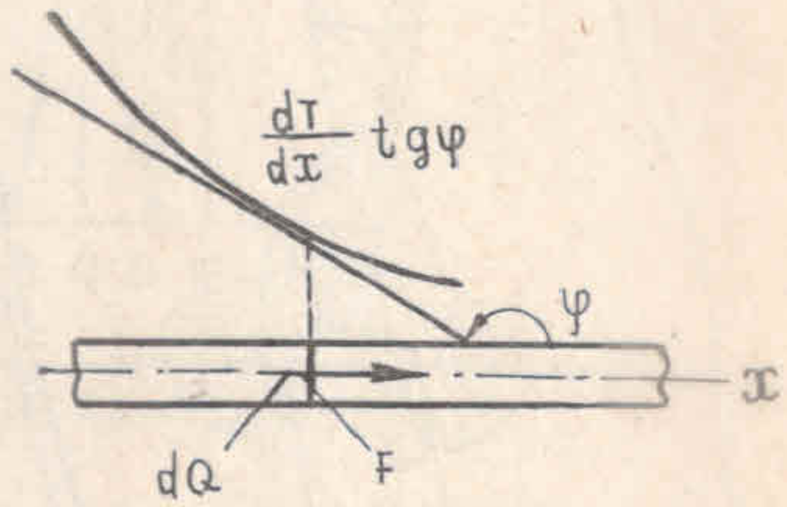
ნიშანი მინუსი გვიჩვენებს, რომ სითბოს ნაკადი მიმართულია ტემპერატურის ზრდის საწინააღმდეგოდ. პროპორციულობის კოეფიციენტს $\lambda$ ეწოდება თბოგამტარობის კოეფიციენტი.

ზოგად შემთხვევაში ფურიეს კანონი ტემპერატურული ველისათვის გამოისახება შემდეგი სახით

$$dQ_n = \lambda\left(-\frac{\partial T}{\partial n}\right) dF\cdot dt. \qquad \text{(XIV.7)}$$

განვიხილოთ თბური ნაკადი. იგი სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც დროის ერთეულში გაივლის განხილულ კვეთს (ზედაპირს)

$$\Phi = \frac{dQ}{dt}. \qquad \text{(XIV.8)}$$




ნახ. XIV·4· ღეროში ტემპერატურის გავრცელება.

ხვედრითი თბური ნაკადი ეწოდება სითბოს იმ რაოდენობას, რომელიც მოდის ფართობის ერთეულზე (ვატ/სმ²) და ასე გამოისახება

$$q_2 = \frac{d\Phi}{dS}. \qquad \text{(XIV.9)}$$

თბოგამტარობის კოეფიციენტი $\lambda$ გამოსახავს სხეულის უნარს — გაატაროს სითბო. რიცხობრივად იგი სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გაივლის იზოთერმულ ერთეულ ზედაპირს დროის მონაკვეთში, თუ ნორმალის მიმართულებით ტემპერატურის ცვლილება 1 სმ-ზე შეადგენს 1 გრადუსს. ლითონების თბოგამტარობის ცვლილება არსებითად დამოკიდებულია მის ტემპერატურასა და ქიმიურ შედგენილობაზე. $\lambda$ განზომილებას შეადგენს ვატ/სმ. გრად. ან ჯოული/სმ. წამი. გრად.

## § XIV.2. შედუღების რკალით ლითონის გახურება

ა) შედუღების რკალით ლითონის გახურება. თავდაპირველად განვიხილოთ შედუღების რკალის თბური მახასიათებლები. რკალის მთლიან თბურ სიმძლავრეს მიახლოებით თვლიან მისი ელექტრული სიმძლავრის თბური ეკვივალენტის ტოლად, ე. ი. 0,24 $UI$ (კალ/წამი), სადაც $U$ რკალის ძაბვის ვარდნაა (ვ) და $I$ — დე-

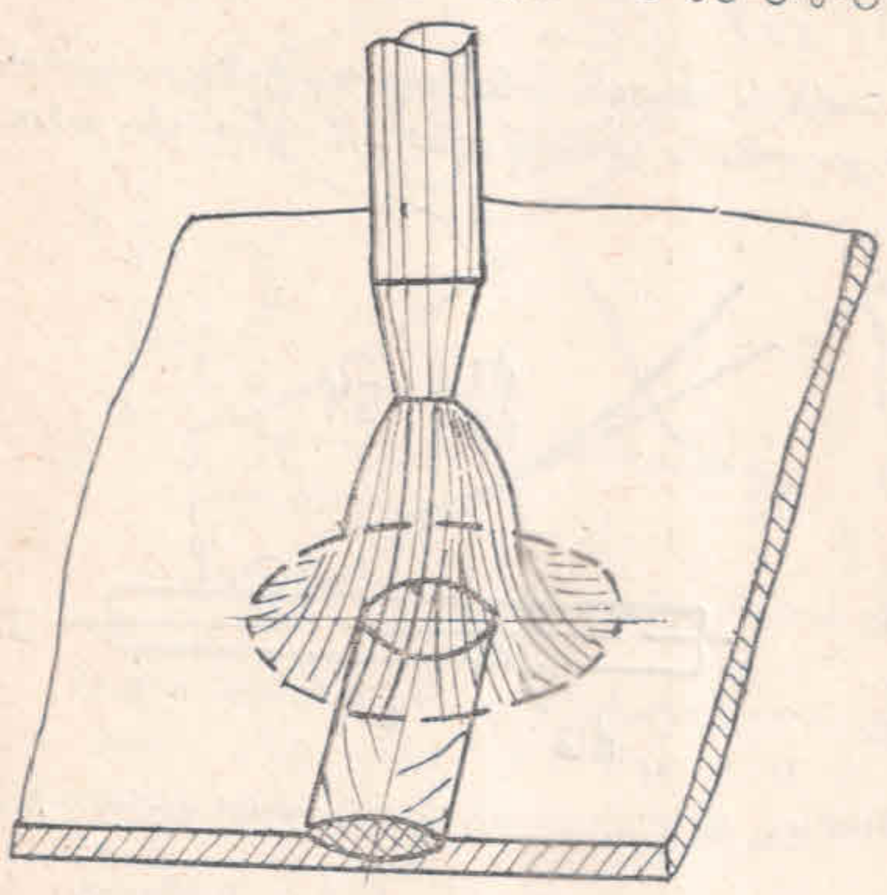
ნის ძალა (ა). აღსანიშნავია, რომ შედუღების რკალის შუალედში მიმდინარე ქიმიურ რეაქციებს შეუძლიათ რამდენადმე ცვალონ რკალის თბური ბალანსი.

რკალის ეფექტური თბური სიმძლავრე $q$ წარმოადგენს სითბოს იმ რაოდენობას, რომელიც იხარჯება დროის ერთეულში ლითონის ნაკეთობის გასახურებლად და გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$q = 0{,}24\,\eta_u\,UI, \qquad \text{(XIV.10)}$$

სადაც $\eta_u$ არის გახურების პროცესის ეფექტური მ. ქ. კ., რომელიც წარმოადგენს ნაკეთობაში რკალით შეყვანილი სითბოს რაოდენობის შეფარდებას რკალის ელექტრული სიმძლავრის თბურ ეკვივალენტთან. ეს კოეფიციენტი ახასიათებს რკალის შუალედში სითბოს გამოყოფისა და თბოგაცემის პროცესის ეფექტურობას და დამოკიდებულია შედუღების ტექნოლოგიურ პირობებზე.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ღია რკალით დაფარული ელექტროდებით შედუღების შემთხვევაში კოეფიციენტი $\eta_u$ იცვლება 70—85% ფარგლებში; ფლუსის ქვეშ შედუღებისას—80—95%; ნახშირის ელექტროდით შედუღებისას —50÷75%. იგი ეცემა რკალის სიგრძის მატების შედეგად და რამდენადმე იზრდება აბაზანაში რკალის ჩაშვების სიღრმის მატებით. ლითონური ელექტროდების შემთხვევაში $\eta_u$-ს მნიშვნელობა მცირედ არის დამოკიდებული შედუღების დენის ბუნებაზე. პოლარობასა და სიდიდეზე. შედუღების რკალის თბური ნაკადი ყველაზე ინტენსიურია გახურების ლაქის ცენტრალურ ნაწილში, სადაც ელექტრონული დაიონური მძლავრი დარტყმების შედეგად ხდება უშუალოდ ლითონის ზედაპირზე სითბოს გამოყოფა.




ნახ. XIV.5. რკალში სითბოს განაწილების სქემა: ა—რკალის სვეტი და ალი; ბ—რკალის თბური ნაკადის განაწილების სქემა.

ელექტრული აქტიური ლაქის მიმდებარე არეებში ლითონის გახურება ძირითადად წარმოებს რკალის სვეტიდან სხივური თბოგაცემისა და რკალის ჩირაღდნის გახურებულ აირებთან კონვექტური თბოგაცემის ხარჯზე. ლაქის ცენტრიდან თანდათანობით დაცილებასთან ერთად ეცემა თბური ნაკადის ინტენსიურობა. ხვედრითი თბური ნაკადის ($q_2$) განაწილება ლაქის რადიუსით მიახლოებით

ში მიმდინარე
ბური ბალანსი.
ის იმ რაოდენო-
ს გასახურებლად

(XIV.10)

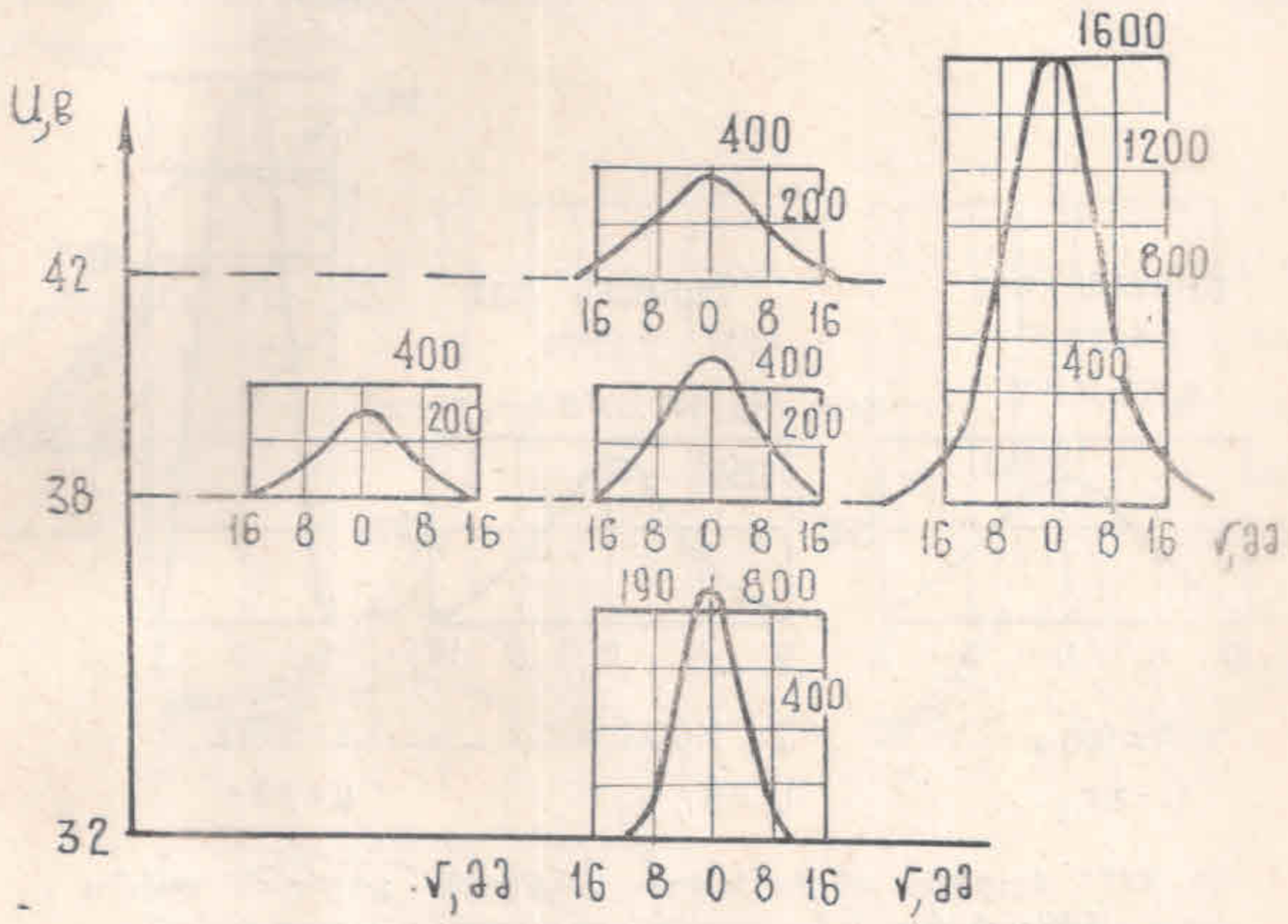
ლი წარმოადგენს
ის რკალის ელექ-
ახასიათებს რკა-
ს ეფექტურობას

ელი ელექტრო-
-85% ფარგლებ-
ში შედუღები-
ნახშირის ელექ-
ებისას —50÷
ა რკალის სიგ-
ველად და რამ-
ება აბაზანაში
ს სილრმის მა-
ური ელექტრო-
ში $\eta_{ტ}$-ს მნიშ-
ლ არის დამო-
ების დენის
ობასა და სი-
ების რკალის
ელაზე ინტენ-
ის ლაქის ცენ-
ში, სადაც ელე-
ნური მძლავრი
ველად ხდება
ნის ზედაპირზე
ა.
ატური ლაქ-
ებში ლითო-
თადად წა-
ვტიდან სხი-
სა და რკალის
ებულ აირებ-
თბოგაცემის
ტრიდან თან-
ებასთან ერ-
ნაკადის ინ-
თბური
ნაწილება ლა-
მახლოებით

აიწერება ჰაუსის ნორმალური განაწილების ალბათობის კანონით (ნახ. XIV.5).

$$q_2(r)=q_{2ბაჟი}\cdot e^{-kr^2}, \qquad (XIV.11)$$

სადაც $q_{2\,ნაჟი}$ არის ლაქის ცენტრში ყველაზე მეტი ხვედრითი თბური ნაკადი;
$k$ — რკალის ხვედრითი თბური ნაკადის თავმოყრის კოეფიციენტი ($სმ^{-2}$);
$r$ — მანძილი თბური წყაროს ღერძიდან.



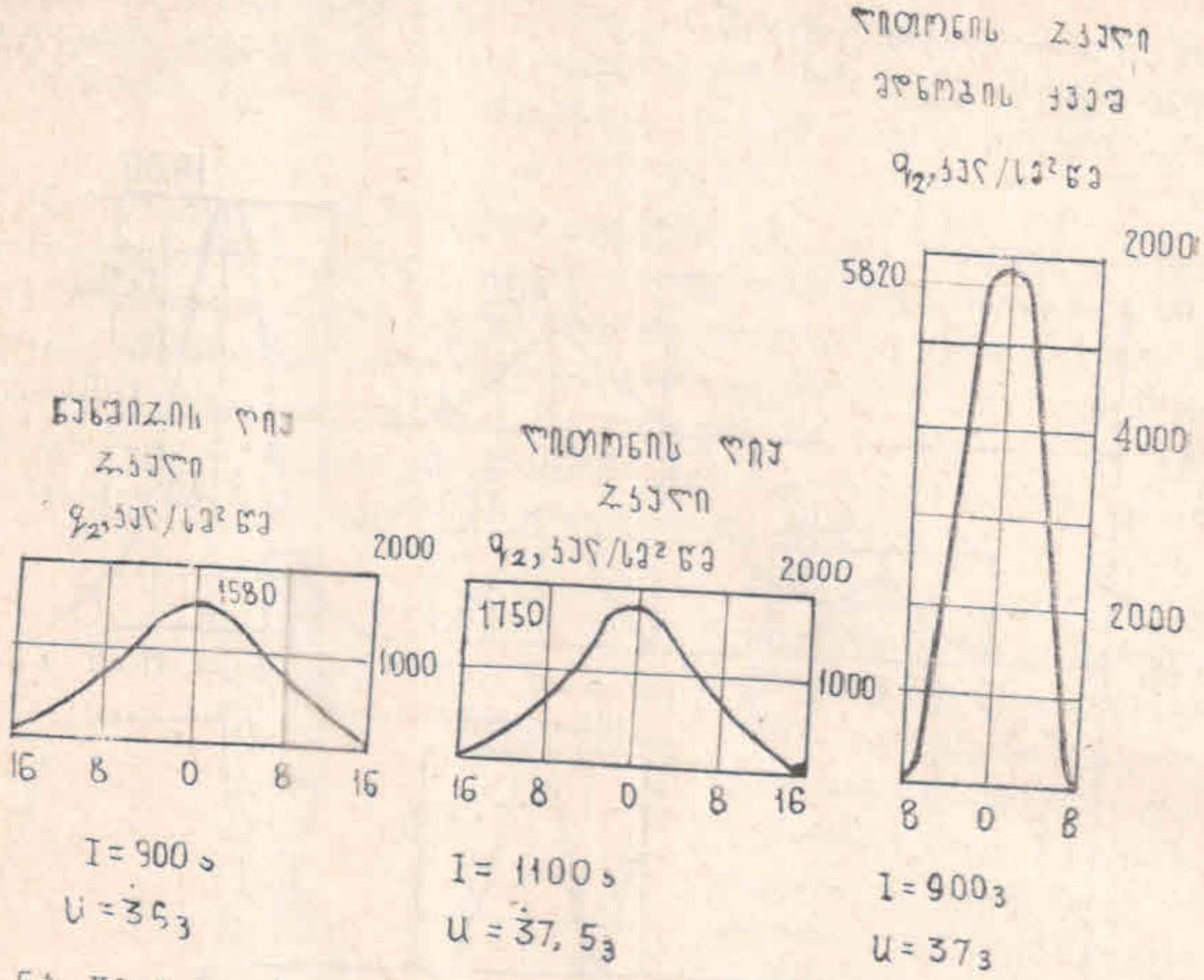

ნახ. XIV.6. ნახშირის ელექტროდის ღია რკალის დენისა და ძაბვის გავლენა გახურების ლაქაში თბური ნაკადის განაწილებაზე.

რკალის მუდმივი ძაბვის დროის დენის ზრდით $q_{2ბაჟს}$ იზრდება, ხოლო ძაბვის ზრდა მუდმივი დენის დროს იწვევს $q_{2ბაჟს}$-ის შემცირებას, რასაც ახლავს ხვედრითი თბური ნაკადის თავმოყრის დაქვეითება (ნახ. XIV. 6).

ფლუსის ქვეშ ელექტრული რკალის თბური ნაკადი გაცილებით უფრო თავმოყრილია, ვიდრე ნახშირის ან ლითონური ელექტროდის რკალის თბური ნაკადი (ნახ. XIV.7).

განვიხილოთ სითბოს გავრცელების პროცესი. ზედაპირული ან მოცულობითი წყაროს სითბო, თუ იგი თავმოყრილია ზედაპირის პატარა უბანზე ან ნაკეთობის; მცირე მოცულობაში, შედარებით სწრაფად ახურებს ლითონს მაღალ ტემპერატურამდე. ლითონის თბოგამტარობისა და ზედაპირის თბოგაცემის უნარის საფუძველზე სითბო გაიცემა სითბოს წყაროს უშუალო ქმედების არედან. ეს უკანასკნელი კი ამცირებს ადგილობრივ გახურებას მოცემულ ტემპერატურამდე და დაბლა სცემს მის ეფექტურობას. სითბოს წყაროს სიმძლავრისა და ზედაპირზე ან მოცულობაში მისი გავრცელების ეფექტურობის საფუძველზე შესაძლოა განგარიშებულ იქნეს ლითონში სითბოს გავრცელების პროცესი. ჩვეულებრივ თვლიან, რომ წყაროს სითბო თავმოყრილია ელემენტარულ მოცულობაში: წერტილში, სწორი ხაზის მონაკვეთში ან სიბრტყის უბანში. უფრო ზუსტი განგარიშების შემთხვევაში საჭიროა აგრეთვე მხედველობაში იქნეს მიღებული

რკალის ხვედრითი თბური ნაკადი ნაკადი და თხევადი ლითონის აბაზანაში მისი ჩაშვების სიღრმე.




ნახ. XIV.7. ხვედრითი თბური ნაკადის განაწილება გახურების ლაქაში: ა — ნახშირის რკალი; ბ — ლითონის ღია რკალი; გ — ფლუსის ქვეშ ლითონის რკალი.

XIV.1 ცხრილში მოცემულია ლითონის ზოგიერთი თბოფიზიკური თვისება საანგარიშო ტემპერატურულ შუალედში.

ცხრილი XIV.1

**ზოგიერთი ლითონისა და შენადნობის საანგარიშო კოეფიციენტები**

| ლითონი | სპ. ტემპერატურა $T_{სპ}$, °C | თბოგამტარობის კოეფიციენტი $\lambda$, კალ/სმ². წმ. °C | მოცულობითი თბოტევადობა $c\gamma$, კალ/სმ³. °C | ტემპერატურაგამტარობის კოეფიციენტი $a$, სმ²/წმ |
|---|---|---|---|---|
| მცირენახშირბადიანი და დაბალლეგირებული ფოლადები | 500—600 | 0,09—0,1 | 1,20—1,25 | 0,075—0,09 |
| შენადნავი აუსტენიტური ფოლადები | 600 | 0,06—0,08 | 1,31—1,15 | 0,053—0,07 |
| სპილენძი | 400 | 0,88—0,9 | 0,92—0,95 | 0,95—0,96 |
| თითბერი | 350—400 | 0,28 | 0,83 | 0,34 |
| ალუმინი | 300 | 0,65 | 0,65 | 1,0 |
| ტექნიკური ტიტანი | 700 | 0,04 | 0,68 | 0,06 |

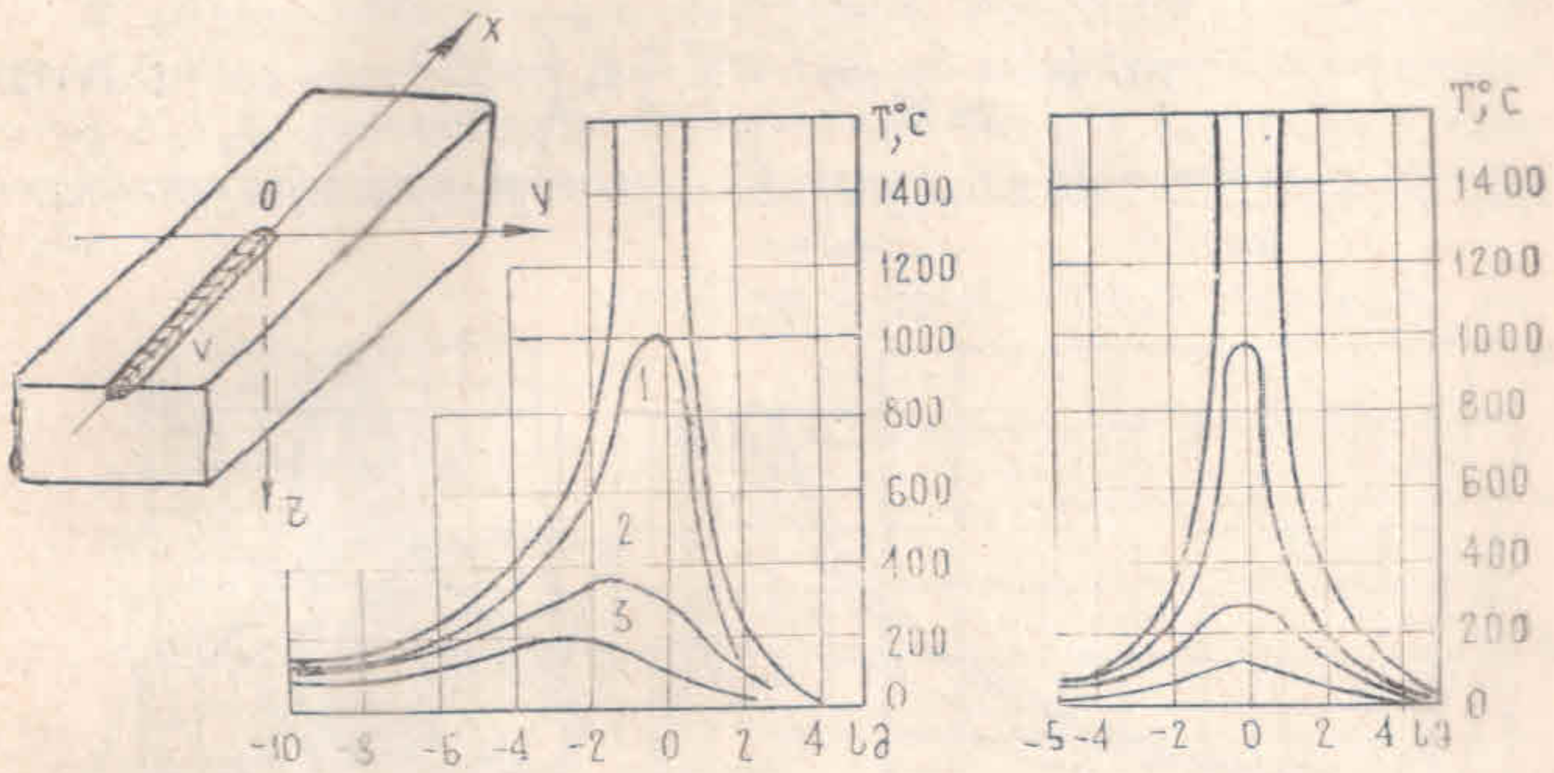
აქ ტემპერატურაგამტარობის კოეფიციენტი $a = \lambda/c\gamma$.

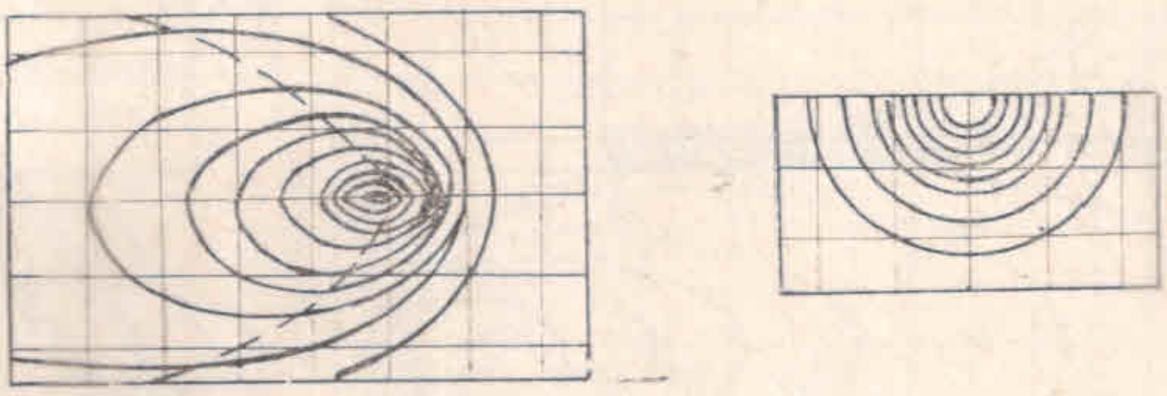
შედუღებისას სითბოს გავრცელების პროცესი შესაძლოა დაიყოს სამ სტადიად:

1) თბოგაჯერება, როცა ველში ტემპერატურა განაგრძობს ზრდას სითბოს წყაროს გადაადგილებასთან ერთად;

2) ზღვრული კვაზისტაციონარული მდგომარეობა, როცა მოძრავი ველი პრაქტიკულად მყარდება;

3) შედუღების დამთავრების შემდეგ ველისა და სითბოს წყაროს ტემპერატურათა გათანაბრება.



ნახ. XIV.8. მასიური ნაკეთობის დადუღების პროცესში ზღვრული მდგომარეობის სივრცითი ტემპერატურული ველი: $q=1000$ კალ/წამი; $V=0{,}1$ სმ/წამი: ა) წყვეტილი ხაზები — იზოთერმები; წყვეტილი — მაქსიმალური ტემპერატურა: ა) $XOY$ ზედაპირზე $OY$ ღერძის პარალელურად ტემპერატურის განაწილება: ბ) $YOZ$ სიბრტყეში ტემპერატურის განაწილება; გ, დ) იზოთერმები $XOY$ და $YOZ$ სიბრტყეებში.

განვიხილოთ რკალით ლილვაკის დადუღების პროცესში სითბოს გავრცელება. მასიური ნაკეთობის დადუღების პროცესი აიწერება წრტილოვანი მუდმივი სიმძლავრის სითბოს წყაროს სქემით, სადაც სითბოს წყარო $v$ სიჩქარით თანაბრად და სწორხაზოვნად გადაადგილდება ნახევრადუსასრულო სხეულის ზედაპირზე (ნახ. XIV.8).

მოძრავ $XYZ$ კოორდინატებთან ფარდობა პროცესის ზღვრული მდგომარეობის ტემპერატურისა, რომელიც დაკავშირებულია $O$ სითბოს წყაროსთან, გამოისახება შემდეგნაირად

$$T(R,x)=\frac{q}{2\pi\lambda R}\exp\left[-\frac{v}{2a}(x+R)\right], \qquad \text{(XIV.12)}$$

სადაც $R^2=x^2+y^2+z^2$.

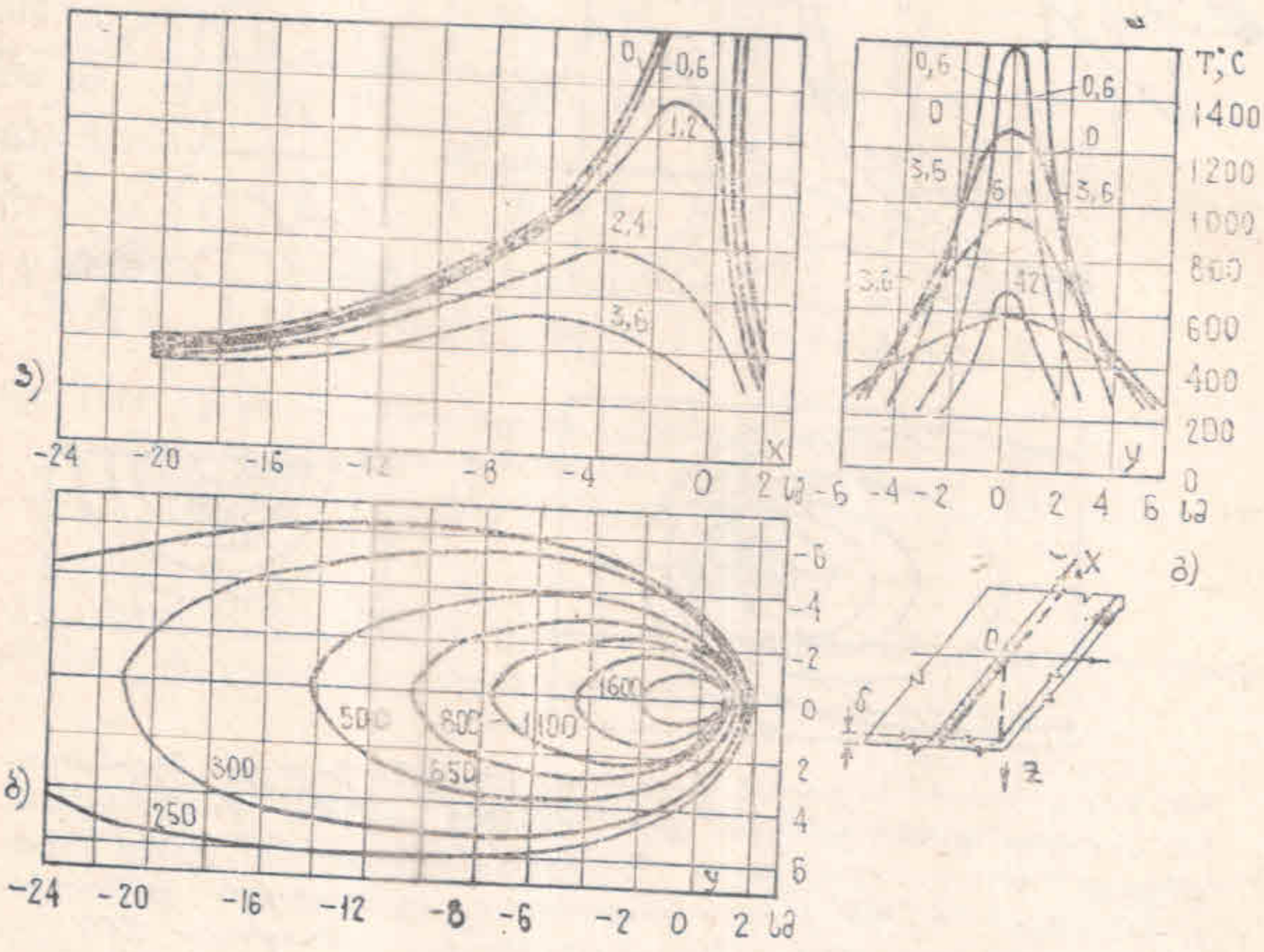
გადაადგილების ღერძის ირგვლივ ბრუნვის იზოთერმული ზედაპირები შეჯგუფებულია წყაროს წინ და გაიშვიათებულია წყაროს მიერ გავლილ, უკანა არეში. წერტილოვან წყაროსთან მიახლოებით ტემპერატურა უსაზღვროდ იზრდება.

ფურცლების რკალური პირაპირა შედუღება აიწერება უსასრულო ფირფიტაზე სითბოს წყაროს სწორხაზობრივი გადაადგილებით, ფირფიტის სისქეში ტემპერატურის მთლიანად გათანაბრებით და ზედაპირიდან თბოგაცემით. პროცესის ზღვრული მდგომარეობის ტემპერატურის ფარდობა მოძრავ კოორდინატებთან გამოისახება შემდეგი განტოლებით

$$T(r, x) = \frac{q}{2\pi\lambda\delta} \exp\left(-\frac{\upsilon x}{2a}\right) K_0\left(\nu \frac{\upsilon r}{2a}\right), \qquad \text{(XIV.13)}$$

სადაც $\nu^2 = 1 + \frac{8\lambda\alpha}{(\upsilon c\gamma)^2 \delta}$ წარმოადგენს თბოგაცემის ქმედების კრიტერიუმს;

$r^2 = x^2 + y^2$; $K_0(U)$ — ბესელის ფუნქციაა.




ნახ. XIV.9. $5 \cdot 10^5$ მმ სისქის ფურცლების პირაპირა რკალური შედუღებისას ზღვრული წდგომარეობის ძრღვები ტემპერატურული ველი: $q=1000$ კალ/წმი; $V=0,1$ სმ/წმ; $\alpha_0=0,0014$ კალ/სმ².წმ.°C; უწყვეტი ხაზები—იზოთერმები; წყვეტილი ხაზები—მაქსიმალური ტემპერატურა; ა) $OX$ ღერძის პარალელურ $XOY$ ზედაპირზე ტემპერატურის განაწილება; ბ) $OY$ ღერძის პარალელურ $XOY$ ზედაპირზე ტემპერატურის განაწილება; გ) $XOY$ სიბრტყეში იზოთერმები.

ფირფიტებში სითბო ნაკლებად კონცენტრირებულია რკალთან, ვიდრე მასიურ სხეულებში (ნახ. XIV.9).

**სწრაფმოძრავი წყაროები.** ზღვრული მდგომარეობის ტემპერატურა, მიღწეული მძლავრი და დიდი სიჩქარით გადაადგილებადი (მაგალითად, ფლუსის ქვეშ ან აირებში ავტომატური შედუღებისას) რკალის მოქმედებით, გამოისახება გამარტივებული ფორმულებით:

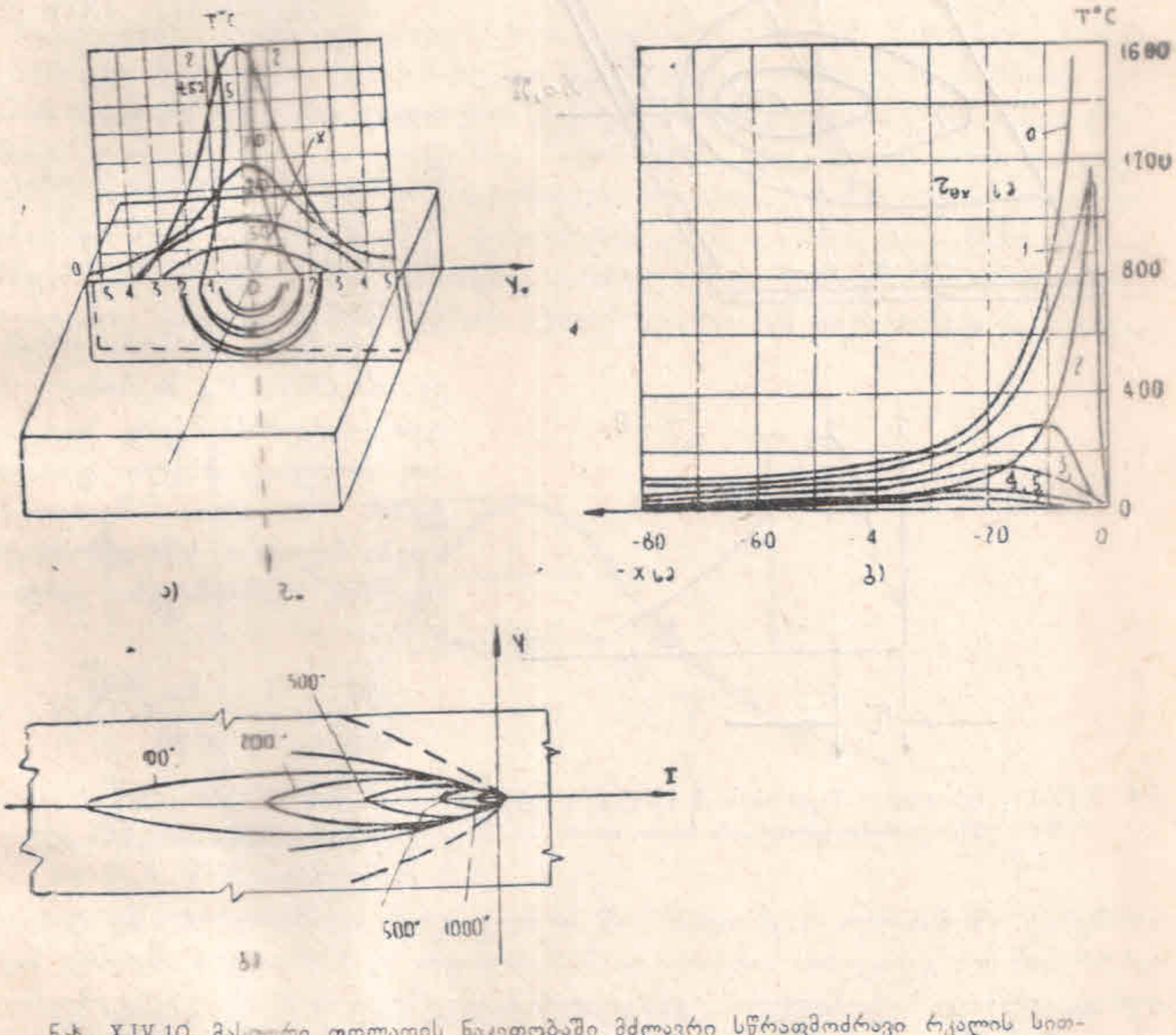
მასიურ ნაკეთობაზე ლილვაკის დადუღებისას

$$T(t, y_0, z_0) = \frac{q}{2\pi\lambda vt}\exp\left(-\frac{y_0^2 - z_0^2}{4a\tau}\right); \qquad \text{(XIV.14)}$$

ფურცლების პირაპირა შედუღებისას

$$T(t, y_0) = \frac{q}{v\delta\sqrt{4\pi\lambda c\gamma\tau}}\exp\left(-\frac{2at}{c\gamma\delta} - \frac{y_0^2}{4a\tau}\right). \qquad \text{(XIV.15)}$$

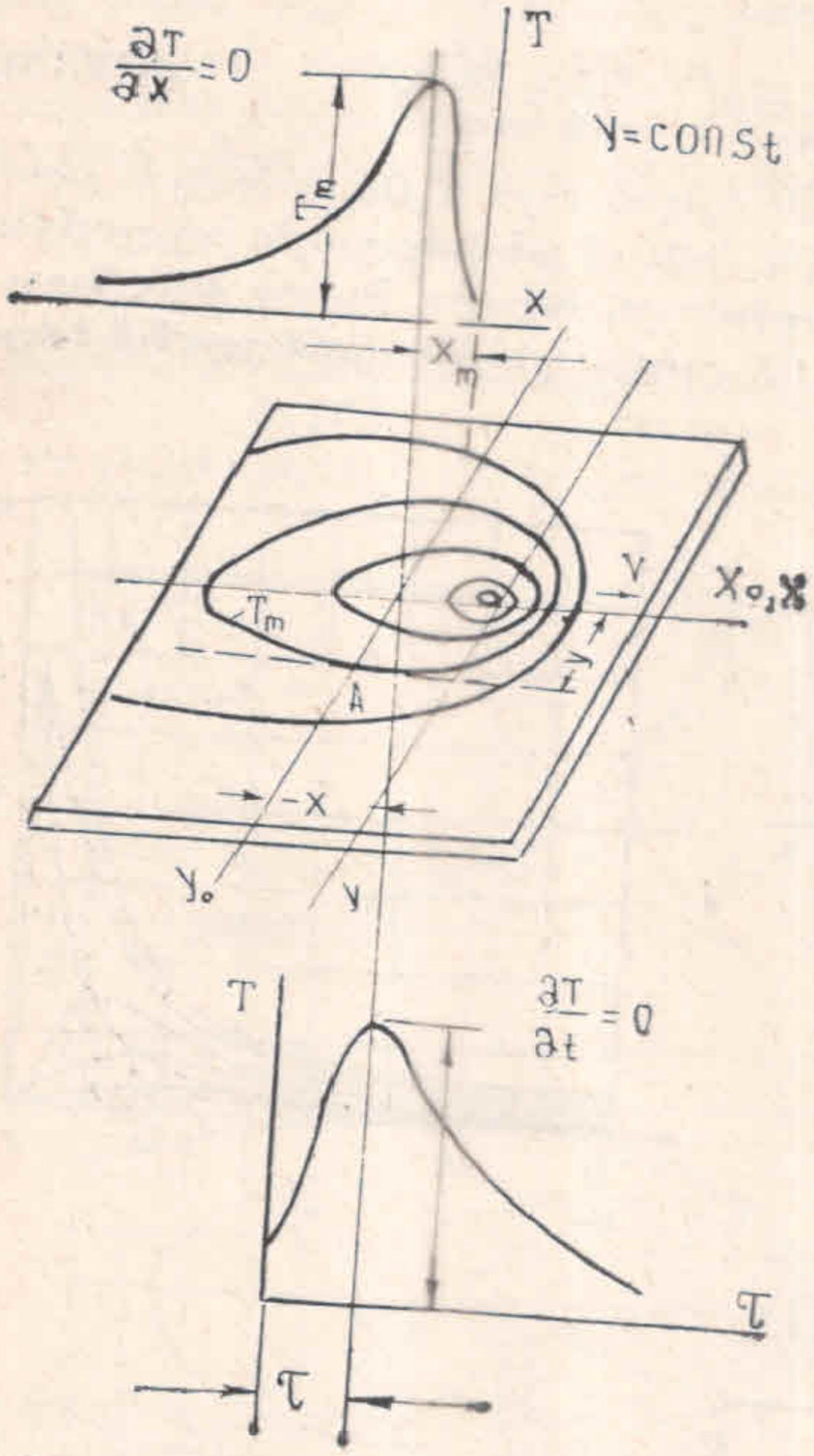
ამ განტოლებებში $\tau = -x/v$ არის რკალის მიერ $X_0OZ_0$ სიბრტყის გადაკვეთის შემდეგ გასული დრო (ნახ. XIV. 10). ეს გამოსახულებები მიეკუთვნება უძრავ $X_0Y_0Z_0$ კოორდინატებს. სწრაფმოძრავი, მძლავრი წყაროს მიერ შეყვანილი სითბო ვრცელდება ძირითადად $OX$ ღერძის პერპენდიკულარული მიმართულებით.




ნახ. XIV.10. მასიური ფოლადის ნაკეთობაში მძლავრი სწრაფმოძრავი რკალის სითბოს გავრცელების პროცესი: ა)—$q = 5000$ კალ/წამი; $V = 1$ სმ/წამი; ბ)—წყაროს გადაადგილების ღერძის პარალელური ღერძების მიმართულებით ტემპერატურის განაწილება; გ) — იზოთერმები ნაკეთობის ზედაპირზე.

**მაქსიმალური ტემპერატურა.** შედუღების რკალის სითბოს გავრცელების პროცესში ლითონის ცალკეული წერტილის ტემპერატურა იზრდება, აღწევს მაქსიმუმს $T_m$, რის შემდეგაც ეცემა, ისწრაფვის რა ნაკეთობის საშუალო ტემპერატურასთან გათანაბრებისაკენ. $A$ წერტილში ტემპერატურის ცვლილება $T(\tau)$ შესაძლოა განხილულ იქნეს როგორც რკალთან ბმული ტემპერატურული ვე-

ლის $T(x)$ გადაადგილების სიჩქარის $v$ შედეგი (ნახ. XIV. 11). წერტილები, რომელთა მყისიერი ტემპერატურები აღწევენ მაქსიმუმს, ძევს ზედაპირზე, რომელიც განისაზღვრება გადაადგილების მიმართულებით ველის გრადიენტის ნულთან ტოლობის პირობით, ე. ი. $dT/dx=0$.




ნახ. XIV.11. შესადუღი ნაკეთობის $A$ წერტილში ტემპერატურის ცვლილების სქემა.

ზღვრულ მდგომარეობაში ველის მაქსიმალური ტემპერატურის მქონე ზედაპირი (XIV. 14), როდესაც ადგილი აქვს მასიურ სხეულზე მძლავრი, სწრაფმოძრავი რკალით ლილვაკის დადუღებას, გამოისახება განტოლებით

$$\frac{r^2_{0r}}{4a\tau_m}=1, \qquad \text{(XIV.16)}$$

სადაც $r_0{}^2{}_x=y^2+z^2$; $\tau_m=-\frac{x_m}{v}$ წარმოადგენს დროს, რომელშიც განხილულ წერტილში ეფექსიმალური ტემპერატურა მიიღწევა.

ზღვრულ მდგომარეობაში ველის (XIV. 15) მაქსიმალური ტემპერატურის მქონე ზედაპირი, როდესაც თხელი ფირფიტების პირაპირა შედუღება ხდება მძლავრი სწრაფმოძრავი რკალით, გამოისახება განტოლებით

$$\frac{y_0^2}{4a\tau_m}=\frac{1}{2}+\frac{2\alpha}{c\gamma\delta}\tau. \qquad \text{(XIV.17)}$$

მაქსიმალური ტემპერატურის მქონე ზედაპირების კვლები ნაჩვენებია XIV. 8, 9 და 11 ნახაზებზე. შენადუღი ნაკერიდან ან ლილვაკიდან დაშორებულ წერტილში გახურების თუ გაცივების სიჩქარე და მაქსიმალური ტემპერატურა იმდენად ნაკლებია, აგრეთვე მაქსიმალური ტემპერატურის მიღწევის მომენტი დგება იმდენად გვიან, რამდენადაც ეს წერტილი შორს მდებარეობს სითბოს წყაროს გადაადგილების ღერძიდან.

მასიურ ნაკეთობაში სითბოს გავრცელების პროცესში მძლავრი, სწრაფმოძრავი რკალით დადუღებისას წერტილის მაქსიმალური ტემპერატურა უკუპროპორციულია წერტილოვანი წყაროს გადაადგილების ღერძიდან მანძილის $r_0$ კვადრატისა

$$T_m(r_0)=\frac{1}{e}\cdot\frac{q}{vc\gamma\frac{\pi}{2}r^2}. \qquad \text{(XIV.18)}$$

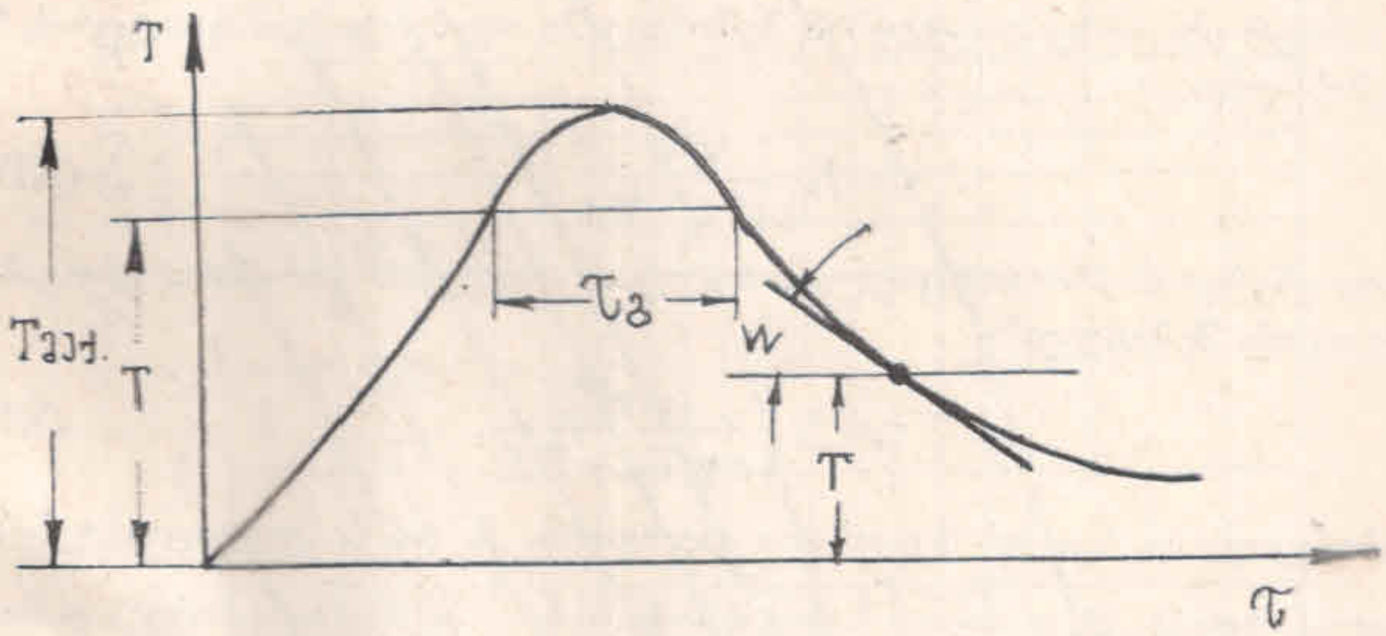
თხელი ფირფიტების შედუღებისას იგივე ტემპერატურა ნაკერის ღერძიდან გადაცემა მცირე მანძილზე $y^0 \ll \sqrt{\lambda\delta/\alpha}$

$$T_m(y_0) = \frac{0{,}484q}{vc\gamma\delta \cdot 2y_0}\left(1 - \frac{\alpha y_0^2}{\lambda\alpha}\right) \qquad \text{(XIV.19)}$$

უკუპროპორციულია ხაზობრივი წყაროს გადაადგილების ზედაპირიდან $y_0$ მანძილისა, როცა თბოგაცემა მასიურ სხეულსა და ფირფიტებში $\alpha$ ტოლია ნულისა. მაქსიმალური ტემპერატურები $T_m$ პროპორციულია მძლავრი, სწრაფმოძრავი წყაროს გრძივი ენერგიისა $q/v$, ე. ი. ნაკერის ერთეულ სიგრძეში რკალის მიერ შეტანილი სითბოს რაოდენობისა.

## § XIV.3. ელექტროკალით შედუღებისა და დადუღების თერმული ციკლი

შედუღებისას თერმული ციკლი, ე. ი. ნაკერის ან ნაკერის მიმდებარე ზონის ნებისმიერი წერტილის ტემპერატურის ცვლილება, წარმოადგენს ძირითად საკითხს შედუღების რეჟიმის გავლენის შესაფასებლად ნაკერის ან ძირითადი ლითონის სტრუქტურულ ცვლილებებზე. ნაკერის მიმდებარე ზონის თერმული ციკლი განისაზღვრება შედუღების შერჩეული რეჟიმით, რომელიც შეესაბამება ძირითადი და დასადუღებელი ლითონების დნობის პროცესის წარმადობას. არსებობს შედუღების რეჟიმის ისეთი პარამეტრების შერჩევის შესაძლებლობა, რომლებიც განაპირობებენ ნაკერის სტრუქტურისა და თვისებების გაუმჯობესებას.




ნახ. XIV.12. ერთგამავალი შედუღებისას ნაკერის მიმდებარე ზონის თერმული ციკლის სქემა.

თერმული ციკლის გაანგარიშების მეშვეობით შესაძლოა გამოიკვეთოს შედუღების რეჟიმის ის ტექნოლოგიური ზღვრები, რომლის ფარგლებშიც არ მიმდინარეობს პლასტიკური თვისებების ცვლილება, რაც დააქვეითებს ნაკერის საექსპლოატაციო ღირსებებს.

**ერთგამავალი შედუღება.** ერთგამავალი შედუღების ან დადუღების შემთხვევაში ნაკერის მიმდებარე ზონის თერმული ციკლის ძირითად პარამეტრებს შეადგენს: მაქსიმალური ტემპერატურა $T_{\text{მაქს}}$, აღებულ ტემპერატურაზე $T$, გაცივების მყისიერი სიჩქარე $w°C/წამი$ და გახურების ხანგრძლივობა $\tau_g$ — აღებული $T$ ტემპერატურის ზევით (ნახ. XIV. 12).

რკალური შედუღებისას, $T$ ტემპერატურის დროს, მასიური დეტალის გაცივების სიჩქარე იქნება

$$w=\frac{2\pi\lambda(T-T_0)^2}{q/v}, \qquad \text{(XIV.20)}$$

ხოლო თხელი ფირფიტების პირაპირა შედუღებისას

$$w=\frac{2\pi\lambda c\gamma(T-T_0)^2}{(q/v\delta)^2}, \qquad \text{(XIV.21)}$$

სადაც $T_0$ არის ნაკეთობის საწყისი ან თანამგზავრი ხურების ტემპერატურა.

გაცივების სიჩქარის გაანგარიშებისას $q/v$ გრძივი ენერგიისა და ლითონის $\delta$ სისქის ნამდვილი მნიშვნელობების მაგივრად შეყავთ მათი დაყვანილი მნიშვნელობანი, რომლებიც მიიღებიან $q/v$ და $\delta$-ს კოეფიციენტებზე გამრავლებით, რაც ითვალისწინებს შეერთების კონსტრუქციის გავლენასაც (ცხრ. XIV. 2).

ცხრილი XIV.2

დაყვანილი კოეფიციენტები

| დაყვანილი სიდიდე | პირაპირა შედუღების I ფენა; გამოყვანის კუთხე 60° | პირაპირა ერთგამავალი შედუღება | ტესვაგვარი ან გადაქცეული შედუღების I ფენა |
|---|---|---|---|
| $q/v$ | 3/2 | 1 | 2/3 |
| $\delta$ | | | |

მასიურ სხეულზე დადუღების შემთხვევაში აღებული ტემპერატურის ზევით ხურების დრო

$$\tau_3=f_3\frac{q/v}{\lambda(T_m-T_0)} \qquad \text{(XIV.22)}$$

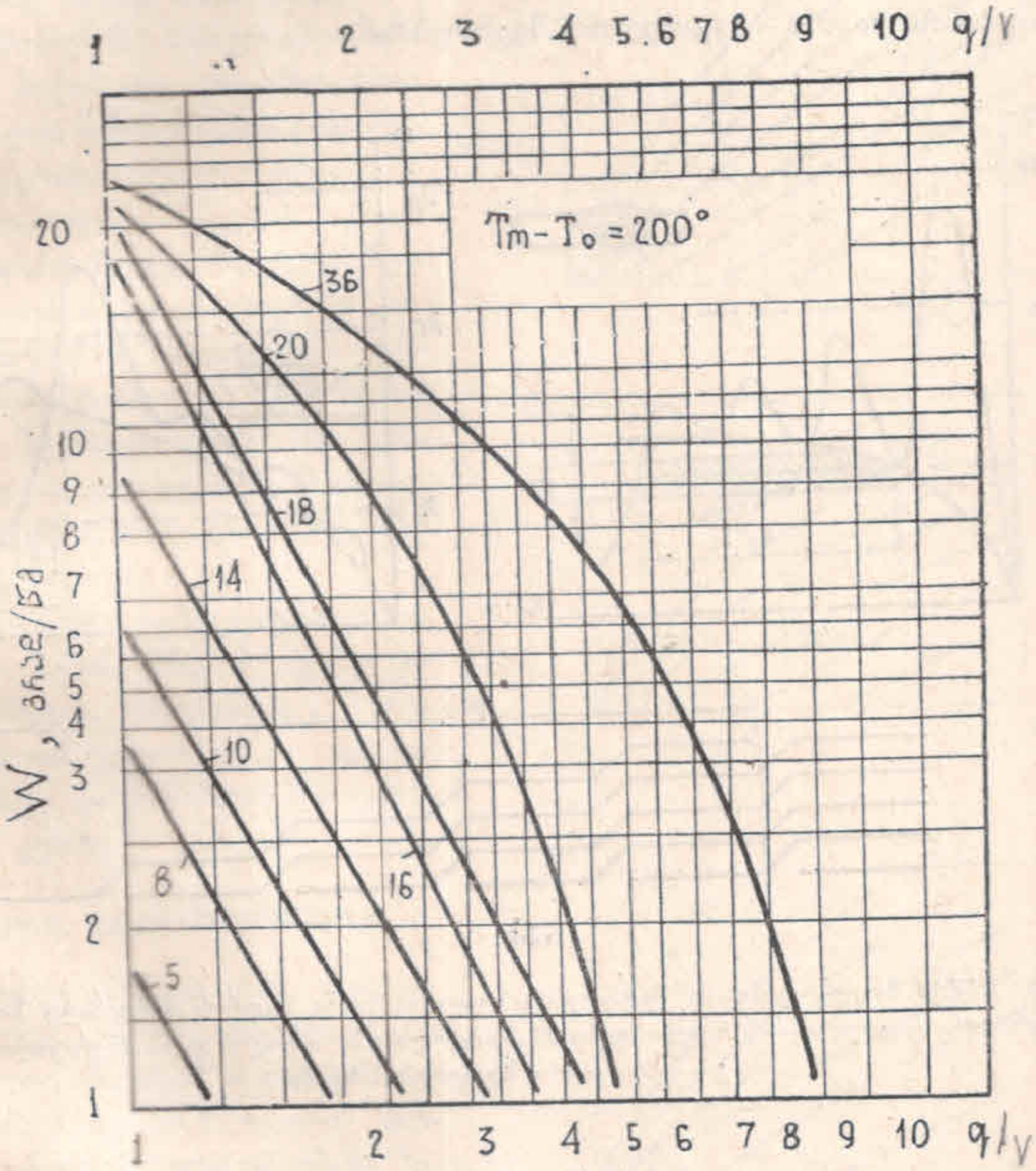
გრძივი ენერგიის პროპორციულია, ხოლო ფურცლების პირაპირა ერთგამავალი შედუღების შემთხვევაში

$$\tau_3=f_2\frac{(q/v\delta)^2}{\lambda c\gamma(T_m-T_0)^2} \qquad \text{(XIV.23)}$$

პროპორციულია რკალის ხვედრითი ენერგიისა. $f_3$ და $f_2$ კოეფიციენტების განსაზღვრა ხდება $Q=\frac{T-T_0}{T_m-T_0}$ უგანზომილებო ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გათვალისწინებით. მისი მნიშვნელობა იცვლება 0—1 ზღვრებში და სპეციალურ სახელმძღვანელოებში მოცემულია ნომოგრამების სახით.

**მრავალფენიანი შედუღება.** გრძელი უბნებით მრავალფენიანი შედუღების დროს ყოველი ფენა მომდევნო ფენის დადებამდე ასწრებს თითქმის მთლიანად გაცივებას. ამიტომ ცალკეული ფენების თერმული ციკლები პრაქტიკულად არ არის ერთმანეთზე დამოკიდებული. მაგრამ, რადგანაც შემდგომი ფენების თბური მოქმედების უნარი თანდათან სუსტდება, მოსალოდნელია ნაკერისა და მისი მიმდებარე ზონის სტრუქტურული ცვლილებანი, მაგალითად, ნაწრთობის სტრუქტურის მოდუნება. ისეთი ფოლადების შედუღებისას, რომელთაც გაჩნიათ ცხელი ბზარების წარმოქმნისა და წრთობისადმი მიდრეკილება, გაცივების პირობებს ამოწმებენ პირველ ფენაშივე, სადაც მიმდინარე ზონის სწრაფი

გაცივებითა და წრთობით ბზარების წარმოქმნა თვალსაჩინო იქნება. შემდგომი ფენები, როგორც წესი, ნელა ცივდება და ამიტომ ხდება მათი გაცივების პირობების შემოწმება. მრავალფენიანი ნაკერის პირველი ფენის გაცივების სიჩქარე $W$ იანგარიშება (XIV. 20) განტოლებითა და ნომოგრამით (ნახ. XIV. 13). გაცივების სიჩქარე შესაძლოა შევამციროთ გრძივი ენერგიის გაზრდით, ე. ი. ფენის კვეთისა და ნაკეთობის გახურების ტემპერატურის გაზრდით. მოკლე უბნებად მრავალფენიანი შედუღების დროს თანამიმდევრულად დადუღებული ფენების თბური ზემოქმედებანი ემატებიან ერთმანეთს, ამცირებენ ცალკეული ფენების გაცივების სიჩქარეს და წარმოქმნიან რთულ თერმულ ციკლს (ნახ. XIV. 14, ა, ბ). მრავალფენიანი შედუღების რეჟიმი (კასკადური) ხასიათდება ორი დამოუკიდებელი



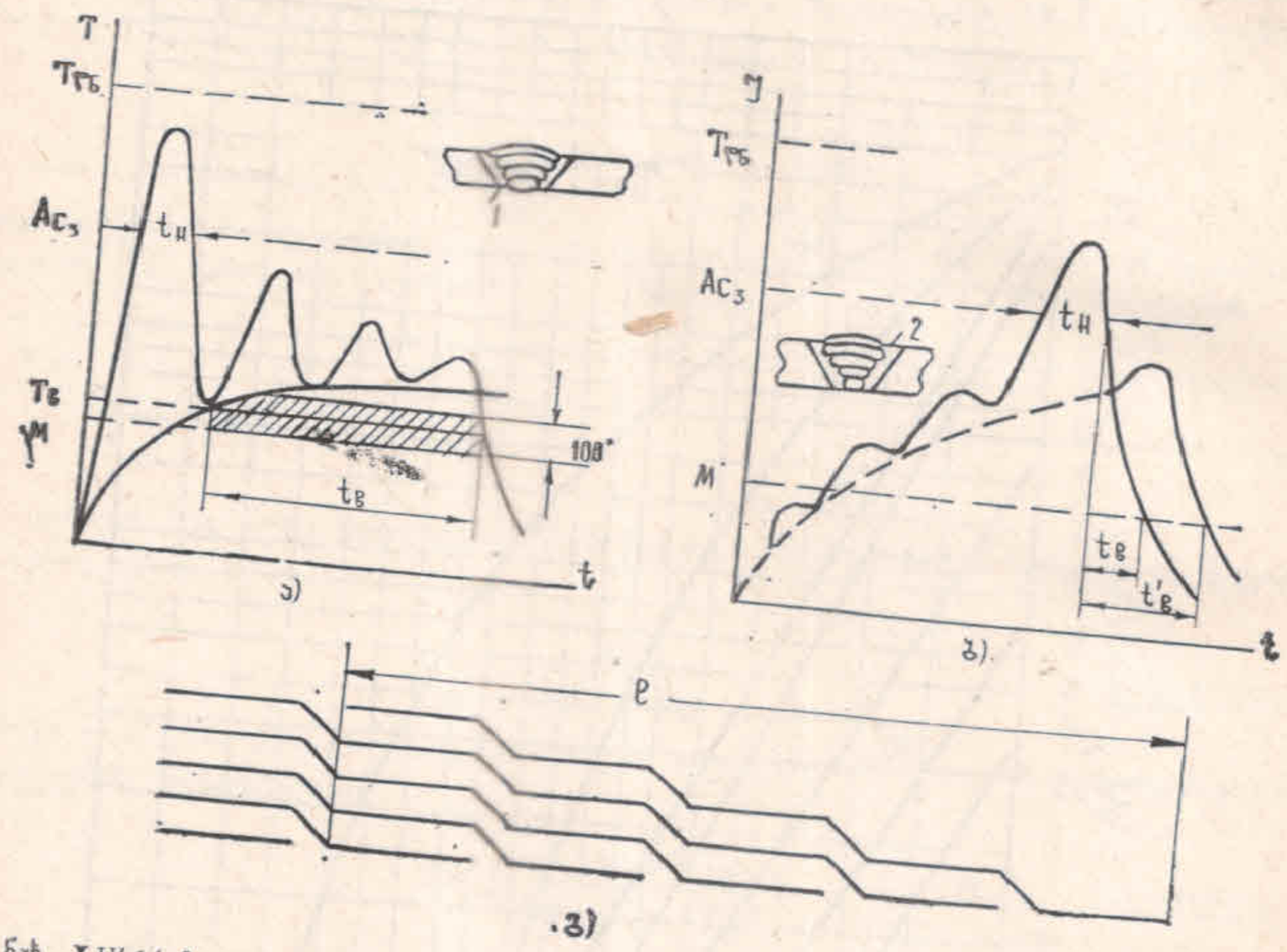

ნახ. XIV. 13. გაცივების სიჩქარის $W$ განმსაზღვრელი ნომოგრამა, როცა $T_m - T_0 = 200°C$.

პარამეტრით — გრძივი ენერგიით $q/v$ (ფენის კვეთით) და უბნის $l$ სიგრძით. ამიტომ იგი უფრო მოსახერხებელია, ვიდრე ერთგამავალი შედუღების რეჟიმი. უბნის სიგრძეს ირჩევენ იმ პირობით, რომ პირველი ფენის მიმდებარე ზონის ტემპერატურა $T_b$ შემდგომი ფენის თბური ტალღის მოდების მომენტისათვის არ დაეცეს მარტენსიტული გარდაქმნის $M$ წერტილის ტემპერატურასა (200—350°C) და ცივი ბზარების წარმოქმნის ტემპერატურაზე დაბლა (60—200°C). უბნის $l$

სიგრძე, რომლის დროსაც $T_0$ ტემპერატურის მქონე პირველი ფენა ცივდება $T_b$ ტემპერატურამდე, გამოიანგარიშება შემდეგი განტოლებით

$$l = \frac{0{,}7\, k_3\, k_2\, q_2}{\delta^2\, v\, (T_b - T_0)_0}, \qquad \text{(XVI.24)}$$

სადაც $q$ არის პირველი ფენის დადუღებისას რკალის ეფექტური სიმძლავრე (კალ/წამი); $v$ — რკალის გადანაცვლების სიჩქარე (სმ/წამი); $k_2$ — რკალის ნათების კოეფიციენტი, რომელიც ტოლია ერთისა მრავალრკალიანი შედუღების დროს და 0,6 ÷ 0,8-ისა მრავალფენიანი ხელით შედუღებისას; $k_3$ — შემასწორებელი კოეფიციენტი, რომელიც ტოლია: 1,5 — პირაპირა შეერთებისას, 0,9 — ტესმაგვარი შეერთებისას და 0,8 — ჯვარედინი შეერთებისას.




ნახ. XIV.14. მოკლე უბნებად შედუღების მრავალფენიანი ნაკერის მიმდებარე ზონის თერმული ციკლი: ა — პირველი ფენა (1 წერტილი); ბ — ბოლო ფენა (წერტილი 2); გ — კასკადური შედუღების სქემა.

პირველი ფენის გაცივებისას $T_b$ ტემპერატურა იმდენად მაღალია, რამდენადაც მეტი სითბო შეიყვანება ფენაში, ე. ი. რამდენადაც მეტია რკალის გრძივი ენერგია, მეტია შესადუღებელი ლითონის ტემპერატურა $T_0$, მოკლეა ფენის უბნის სიგრძე $l$ და მცირეა თითოეული ფენის დადუღების დროის ხანგრძლივობა. პირველი ფენის მიმდებარე ზონის გახურების ხანგრძლივობა $\tau_b$ მეტია განსაზღვრულ $T$ ტემპერატურაზე, რომელიც 50°C-ით უნდა აღემატებოდეს $T_M$ ტემპერატურას (მარტენსიტის გარდაქმნის ტემპერატურა). იგი გამოიანგარიშება ლითონის საწყისი ტემპერატურისა $T_0$ და შედუღების საერთო ხანგრძლივობის $\tau_c$

საფუძველზე ნომოგრამის გამოყენებით (ნახ. XIV. 15), რომელიც აკავშირებს უგანზომილებო პარამეტრებს

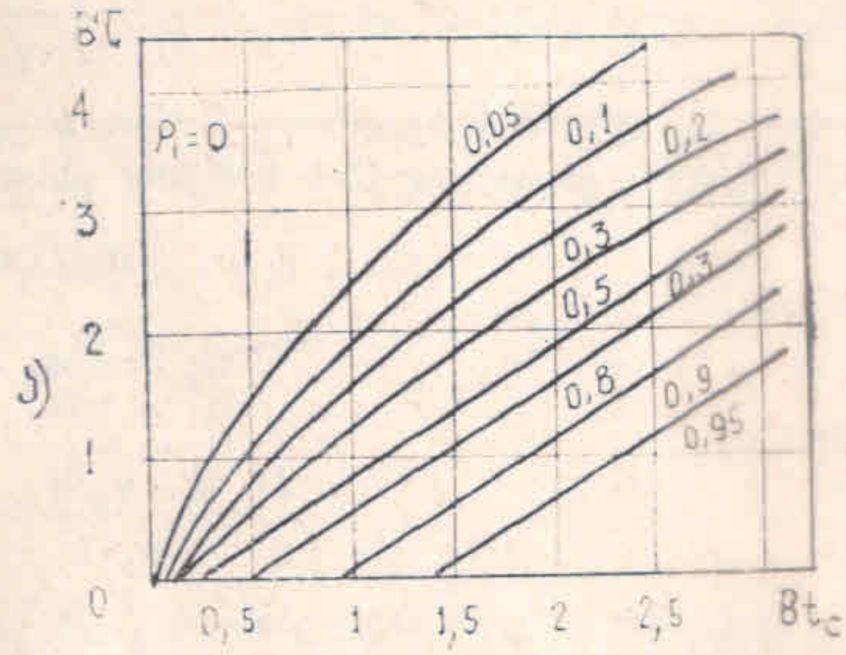
$$b\tau;\ b\tau_c;\ \rho_1=\sqrt{b/a}\ |x|$$

და

$$\Theta=\frac{2\lambda\delta l}{k_1k_2q}\sqrt{b/a}\ (T-T_0), \qquad \text{(XIV.25)}$$

სადაც $b=2\alpha/c\gamma\delta$ წარმოადგენს საანგარიშო ღეროს ტემპერატურაგაცემის კოეფიციენტს; $|x|$ — მიმდებარე ზონის სითბოს წყაროდან დაშორების საანგარიშო მანძილია; პირაპირა ნაკერისათვის იგი ტოლია ნაწიბურების გამოყვანის ნახევრისა, ხოლო ლილვაკური ნაკერებისათვის — ნაკერის კათეტის სიგრძის ნახევრისა; $k_2$ — რკალის ნათების ხანგრძლივობის კოეფიციენტია; $k_1$ — დაყვანის კოეფიციენტი, რომელიც უდრის: პირაპირა შეერთებისათვის 1-ს, ტესმაგვარი და გადაფენილი შეერთებებისათვის 0,67-ს და ჯვარედინი შეერთებისათვის 0,6-ს.

მოცემული ტემპერატურის ზევით გახურების ხანგრძლივობა იმდენად მეტია, რამდენადაც მეტია ნაკერის განიეკვეთი, ე. ი. ფურცლის სისქე და ნაწიბურების გამოყვანის კუთხე.




ნახ. XIV.15. ნომოგრამები გახურების ხანგრძლივობის გადაანგარიშებისათვის.

## § XIV.4. გრძივი ენერგია

გრძივი ენერგია არის რკალის ეფექტური თბური სიმძლავრის $q$-ს (რომელიც იხარჯება ნაკეთობის გახურებაზე) ფარდობა რკალის სიჩქარესთან და გამოიანგარიშება შემდეგი ფორმულით

$$\frac{q}{v}=\frac{0{,}24\cdot I\cdot U_a\cdot\eta}{v}. \qquad \text{(XIV.26)}$$

მისი განზომილებაა კალ/სმ.

ამგვარად, გრძივი ენერგია წარმოადგენს კალორიებით გამოსახულ სითბოს რაოდენობას, რომელიც შეიტანება 1 სმ სიგრძის ნაკერში ან ლილვაკში. მისი ცოდნა განსაკუთრებით საჭიროა შედუღების თერმული ციკლის ძირითად ლითონზე გავლენის შესაფასებლად.

დადგენილია, რომ რკალური შედუღებისას გრძივი ენერგია პირდაპირ დამოკიდებულებაშია ნაკერის კვეთთან. ამის დასამტკიცებლად, უპირველეს ყოვლისა, წინასწარ უნდა დავადგინოთ, თუ რა კავშირია დადუღებული ლითონის რაოდენობას $G_დ$, რკალის ნათების დროს $\tau_0$, რკალის გადაადგილებასა და ნაკერის განივკვეთის ფართობს $F$ შორის.

ან
$$G_დ = \alpha_დ \cdot I \cdot \tau_0,$$

$$G_დ = F \cdot \gamma_ლ \cdot l, \qquad \text{(XIV.27)}$$

სადაც $\gamma_ლ$ ლითონის ხვედრითი წონაა; $l$ — ნაკერის სიგრძე.

რკალის გადაადგილების სიჩქარე გამოისახება შემდეგი ტოლობით

მაშინ
$$v = l/\tau. \qquad \text{(XIV.28)}$$

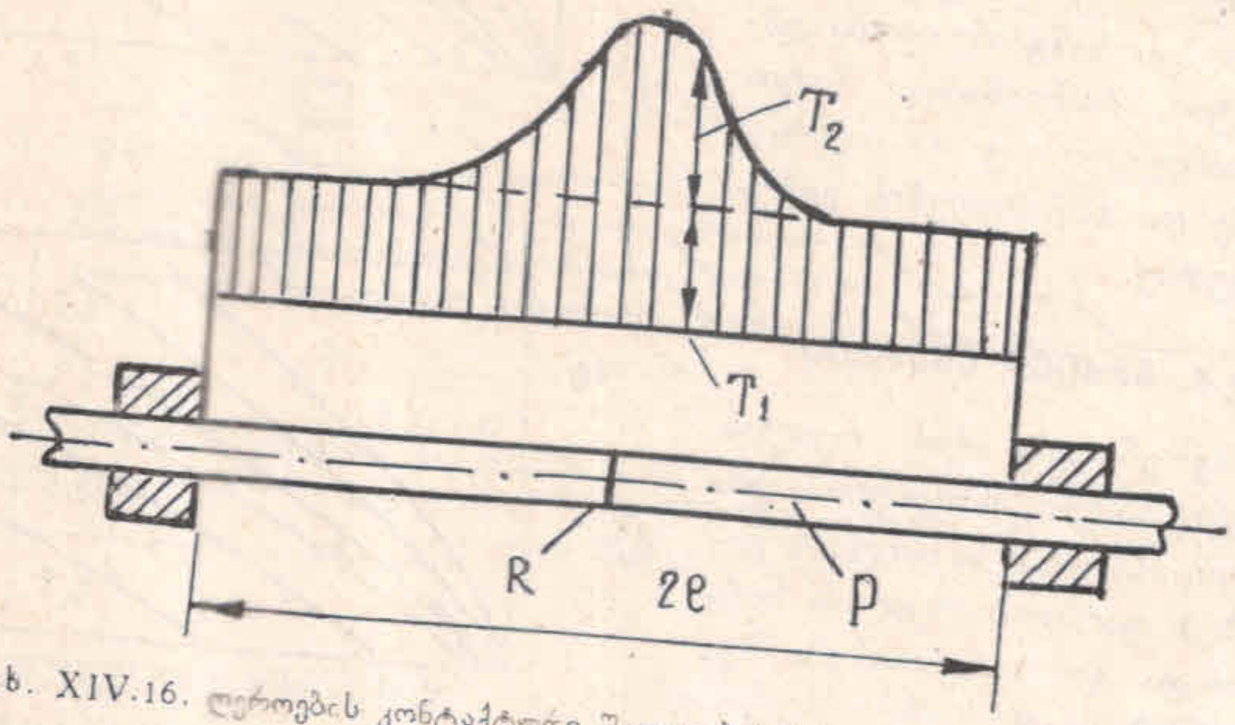
და
$$G_დ \cdot v = \alpha_დ \cdot I \cdot l$$

$$\frac{I}{v} = \frac{F \cdot \gamma_ლ \cdot l}{\alpha_დ \cdot l} = \frac{F\gamma_ლ}{\alpha_დ}.$$

თუ ჩავსვამთ ამ გამოსახულებას (XIV. 26) განტოლებაში, მივიღებთ

$$\frac{q}{v} = \frac{0{,}24\,U_ა \cdot \eta \cdot \gamma_ლ \cdot F}{\alpha_დ}. \qquad \text{(XIV.29)}$$

აქ $\alpha_დ$ დადუღების კოეფიციენტია (გ/ა-საათი), რომელიც გვიჩვენებს დროის ერთეულში რა რაოდენობის ლითონი გადავა ელექტროდის ღეროდან 1 ა დენის ძალის შედუღების რკალის მოქმედებით.




ნახ. XIV.16. ღეროების კონტაქტური შედუღებისას სითბოს გავრცელება.

## § XIV.5. კონტაქტური შედუღებისას ღეროების გახურება და გაცივება

კონტაქტური პირაპირა შედუღებისას ღეროების გახურება წარმოებს მათში გამავალი დენით $j$, რომლის მუშაობა სრულდება ლითონის $\rho_r$ ხვედრითი წინაღობისა და ღეროებს შორის საზღვარზე არსებული $R$ კონტაქტური წინაღობის დროს (ნახ. XIV. 16). ამ უკანასკნელის არსებობის გამო ღეროში სითბო ვრცელ-

ნურია პირდაპირ და-
ლი. ეპირველეს ყოვ-
ებული ლითონის
ებისა და ნაკერის

(XIV.27)

ტოლობით

(XIV.28)

ლებთ

(XIV.29)

ნებს დროის
დან 1 ა დენის

რებს მათში
ითი წინა-
წინალობის
ვრცელ-

დება არათანაბრად და ტემპერატურა $T$ ფორმალურად შესაძლოა წარმოვიდგინოთ, როგორც ჯამი

$$T=T_1+T_2, \tag{XIV.30}$$

სადაც $T_1$ წარმოადგენს $T$ ტემპერატურის თანაბარ მდგენელს; $T_2$—ტემპერატურის არათანაბარ მდგენელს.

გაანგარიშებისათვის თუ გამოვიყენებთ უსასრულო ღეროს სქემას სითბოს ჰაერში გაუცემლად, მაშინ $T$ ტემპერატურა შესაძლოა გაანგარიშებულ იქნეს შემდეგი განტოლებით

$$\frac{\rho_r}{c\rho}=\left(\frac{\rho_r}{c\rho}\right)_0\cdot(1+\beta T), \tag{XIV.31}$$

სადაც $(\rho_r/c\rho)_0$ წარმოადგენს მნიშვნელობას $T=0$ დროს.

$T_1$ ტემპერატურა განისაზღვრება განტოლებით

$$T_1=\frac{e^{\beta\omega_0 t}}{\beta}-\frac{1}{\beta}, \tag{XIV.32}$$

სადაც

$$W_0=\left(\frac{\rho_r}{c\rho}\right)_0\cdot j^2. \tag{XIV.33}$$

$(\rho_r/c\rho)_0$-სა და $\beta$ კოეფიციენტის მნიშვნელობანი, რომლებიც გამოიყენებიან გაანგარიშებისათვის ღეროების გახურებისას, მათი კონტაქტური შედუღების დროს, მოცემულია XIV.3 ცხრილში.

ცხრილი XIV.3

**კონტაქტური შედუღებისას ღეროების გახურების გაანგარიშებისათვის გამოყენებული კოეფიციენტების რიცხობრივი მნიშვნელობანი**

| ლითონი | $(\rho_r/c\rho)_0$, სმ⁴·გრ·დ/ა²·წამ | $\beta$, 1/გრ·დ | $j^2\cdot l_3$, ა²·წამი/სმ⁴ | $k$, ჯოული/ა·სმ² |
|---|---|---|---|---|
| ფოლ. 10 . . | $3{,}6\cdot10^{-6}$ | $3{,}8\cdot10^{-3}$ | $(93\div89)\cdot10^6$ | $(0{,}8\div1{,}9)\cdot10^6$ |
| ფოლ. 45 . . | $5{,}25\cdot10^{-6}$ | $3{,}0\cdot10^{-3}$ | $(75—72)\cdot10^6$ | $(0{,}7\div0{,}9)\cdot10^6$ |
| ფოლ. 25Н3 . | $5{,}6\cdot10^{-6}$ | $2{,}23\cdot10^{-3}$ | $(78\div75)\cdot10^6$ | $(0{,}9\div1{,}0)\cdot10^6$ |
| ფოლ. Р18 . | $12\cdot10^{-6}$ | $0{,}64\cdot10^{-3}$ | $124\cdot10^6$ | $(0{,}75\div0{,}9)\cdot10^6$ |
| ფოლ. 18-8 . | $16{,}7\cdot10^{-6}$ | $0{,}28\cdot10^{-3}$ | $62\cdot10^6$ | $(0{,}38\div0{,}5)\cdot10^6$ |
| ალუმინი . . | $1{,}35\cdot10^{-6}$ | $2{,}33\cdot10^{-3}$ | $250\cdot10^6$ | $(0{,}7\div0{,}75)\cdot10^6$ |
| სპილენძი . . | $0{,}53\cdot10^{-6}$ | $2{,}8\cdot10^{-3}$ | $(880\div850)\cdot10^6$ | $(0{,}5\div0{,}55)\cdot10^6$ |

დენისა და ტემპერატურის განსაზღვრა დამოკიდებულია კონტაქტური შედუღების სხვადასხვა ხერხზე.

**წინალობით კონტაქტური შედუღების** დროს ღეროებში უწყვეტად გადის დენი, რომლის საშუალო მნიშვნელობაც გამოიანგარიშება ან მოიძებნება საზომი ხელსაწყოებით. ჩვეულებრივ, მცირენახშირბადიანი ფოლადების წინალობით შედუღების შემთხვევაში დენის სიმკვრივე შეადგენს $20\div60$ ა/მმ²-ზე. $T_1$ ტემპერატურა გამოითვლება (XIV.32) განტოლებით, ხოლო $T_2$ — შემდეგი მო-

საზრებების გათვალისწინებით: იგულისხმება, რომ კონტაქტური წინაღობა $R$ არსებობს მცირე დროის მონაკვეთში; ამასთან, კონტაქტის ზონაში გამოყოფა ჯამური ხვედრითი სითბო

$$Q_2 = \frac{k}{j}, \qquad \text{(XIV.33)}$$

სადაც $k$ საანგარიშო კოეფიციენტია, რომელიც დამოკიდებულია ლითონის თვისებებსა და ხვედრით წნევაზე. მაღალი ხვედრითი წნევა შეეფარდება $k$ კოეფიციენტის დაბალ მნიშვნელობას.

$Q$ სითბოთი ღეროს გახურება იწვევს ტემპერატურისა და ხვედრითი წინაღობის დამატებით ზრდას. $T_2$ ტემპერატურისაგან $(\rho r/c\rho)$-ს ნამატი შეადგენს $(\rho_r/c\rho)_0 \cdot \beta T_2$ სიდიდეს. დროის ერთეულში გამავალი $j$ დენი ღეროს ერთეულ სიგრძეში იწვევს დამატებით თბოგამოყოფას

$$q = c\rho \left[ \left( \frac{\rho_r}{c\rho} \right)_0 \beta T_2 \right] \cdot j^2 F = \left[ c\rho \left( \frac{\rho_r}{c\rho} \right)_0 \beta j^2 F \right] T_2. \qquad \text{(XIV.34)}$$

თბოგამოყოფა $q$ პროპორციულია $T_2$ ტემპერატურისა, ე. ი. ფორმით იგი ემთხვევა ჰაერში თბოგაცემას $q = -\alpha p T_2$, რომელიც ჩვეულებრივ აიღება ტემპერატურის პროპორციულ სიდიდედ და აქვს საწინააღმდეგო ნიშანი.

ამგვარად, $Q_2$ წყაროსა და გამავალი $j$ დენის ერთობლივი ზემოქმედება შესაძლოა წარმოვიდგინოთ როგორც მყისიერი $Q_2$ წყაროდან სითბოს გავრცელების პროცესი დამატებითი თბოგამოყოფით, რომელიც $T_2$ ტემპერატურის პროპორციულია. დამატებითი თბოგამოყოფა შესაძლოა წარმოვიდგინოთ, როგორც თბოგადაცემა შებრუნებული ნიშნით. ამაში შესაძლოა დავრწმუნდეთ, თუ (XIV.34) განტოლებას გავუტოლებთ $(-\alpha p T_2)$ სიდიდეს

$$c\rho \left( \frac{\rho_r}{c\rho} \right)_0 \beta j F T_2 = -\alpha p T_2. \qquad \text{(XIV.35)}$$

აქედან გვექნება

$$\frac{\alpha p}{c\rho F} = -\left( \frac{\rho_r}{c\rho} \right)_0 j^2 \hat{\rho} = -W_0 \beta. \qquad \text{(XIV.36)}$$

ამ განტოლების მარცხენა ნაწილი წარმოადგენს ღეროსათვის ტემპერატურაგაცემის კოეფიციენტს $b$. აღნიშნული პირობებისათვის ტემპერატურა $T_2$ განისაზღვრება შემდეგი განტოლებით

$$T_2 = \frac{Q_2}{c\rho \sqrt{4\pi \alpha t}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4at} + \beta w_0 t} \qquad \text{(XIV.37)}$$

ღეროების შესადუღებელ ზედაპირებზე $T_3$ ტემპერატურის მიღწევისთანავე, რომელიც ტოლია ლითონების შედუღებადობის ტემპერატურისა, შესაბამება $j^2 t_3$ ნამრავლის განსაზღვრულ მნიშვნელობას ($t_3$ შედუღებისას ღეროების გახურების ხანგრძლივობაა).

გახურების შემდეგ გათანაბრების $t > t_3$ დროს ცალ-ცალკე წარმოებს $T_1$ და $T_2$ ტემპერატურების განსაზღვრა უსასრულო ღეროს სქემის მიხედვით

$$T_1 = \frac{T_{1_3}}{2} \left\{ \Phi \left[ \frac{x+l}{4a(t-t_3)} \right] - \Phi \left[ \frac{x-l}{\sqrt{4a(t-t_3)}} \right] \right\}, \qquad \text{(XIV.38)}$$

სადაც $2l$ არის გაუხურებელი ნაწილის სიგრძე;

$T_{1_3}$ — გახურების დამთავრების მომენტში $T_1$ ტემპერატურა;

$t$ — გახურების დაწყების მომენტიდან პროცესის მთლიანი დრო.

ბერი წინალობა
ზონაში გამოიყო-

(XIV.33)

ლითონის თვი-
დება $k$ კოეფი-

ვედრითი წი-
ნამატი შეადგენს
ის ერთეულ სიგ-

$T_2$- (XIV.34)

ი. ფორმით იგი
ვ აიღება ტემპე-
შანი.

ვი ზემოქმედება
თბოს გავრცელე-
ერატურის პრო-
ინოთ, როგორც
ურწმუნდეთ, თუ

(XIV.35)

(XIV.36)

ტემპერატურაგა-
ტურა $T_2$ განი-

(XIV.37)

ის მიღწევის-
ატურისა, შე-
ებისას ღეროე-

არმოებს $T_1$ და
ბედვით

(XIV.38)

ია;
ი დრო.

გახურების დამთავრების შემდეგ სითბოს გავრცელების პროცესი, რომელიც აიწერება (XIV. 37) განტოლებით, გრძელდება, ხოლო დამატებითი თბოგამოყოფის პროცესი, რომელიც გამოისახება $\beta w_0 t$ ნამრავლით, $t=t_з$ ტემპერატურაზე წყდება

$$T_2=\frac{Q_2}{cp\sqrt{4\pi at}}e^{-\frac{x^2}{4at}+\beta w_0 t_з}. \qquad (XIV.39)$$

ღეროების დენით კონტაქტური შედუღებისას წყვეტილი გახურება შესაძლოა განვიხილოთ როგორც $t_з$ დროში დენის დაბალი სიმკვრივეებით უწყვეტი გახურება

$$j_{эф}=j\sqrt{\frac{\sum t_n}{t_з}}, \qquad (XIV.40)$$

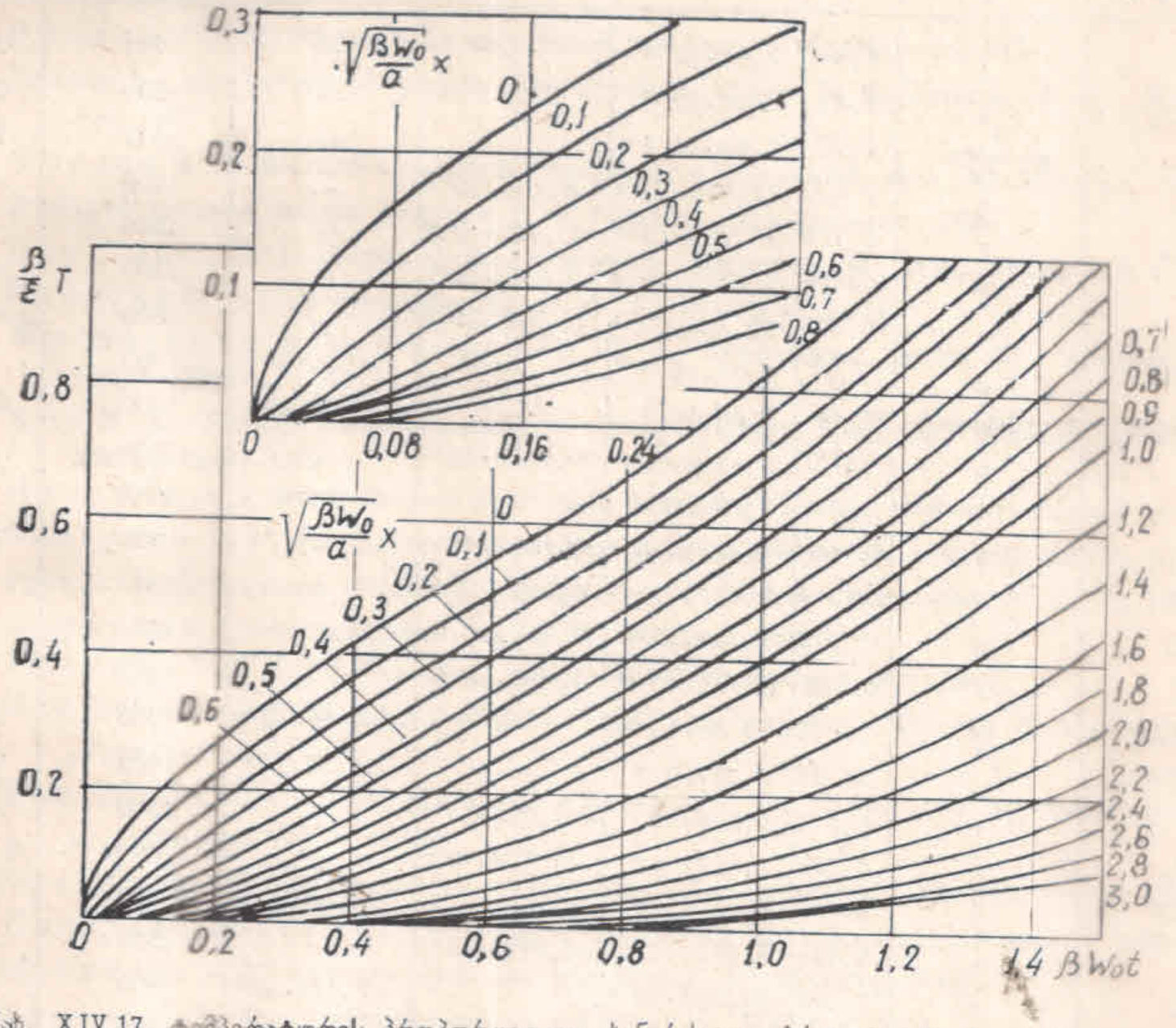
სადაც $\Sigma t_n$ წარმოადგენს $j$ სიმკვრივის დენის ჩართვის პერიოდების ჯამურ ხანგრძლივობას. გახურების მომენტში დენის სიმკვრივე შეადგენს 10—40 ა/მმ².

ამ შემთხვევაში $T_1$ სიდიდეს ანგარიშობენ (XIV. 32) ფორმულის მიხედვით (XIV. 40) განტოლებიდან, ოღონდ $j$ იცვლება $j_{эф}$ მაჩვენებლით.

$T_2$ ტემპერატურა მოიძებნება $t_з$ დროის განმავლობაში უძრავი სითბოს წყაროს უწყვეტი ზემოქმედების სქემით. უსასრულო ღეროში გამავალი დენის საფუძველზე დამატებითი თბოგამოყოფით სითბოს წყაროს სიმძლავრე იანგარიშება გამოსახულებით

$$q_2=U_з j_{эф}, \qquad (XIV.41)$$

სადაც $U_з\approx 0{,}4\div 0{,}6$ ვ.




ნახ. XIV.17. ტემპერატურის პროპორციული, ბანგრძლივი ბრტყელი წყაროთი ($q_2$) და მუდმივი დენის სიმკვრივით ღეროს ადგილობრივი გახურება წინალობით; უგანზომილებო დროისა ($\beta w_0 t$) და კონტაქტიდან უგანზომილებო მანძილის ($\sqrt{\beta w_0/Q}x$) უგანზომილებო ტემპერატურასთან დამოკიდებულება.

$T_2$ ტემპერატურა იანგარიშება შემდეგი განტოლებით

$$T_2=\frac{q_2}{cp\sqrt{4\pi a}}\int_0^{t_3} e^{-\frac{x^2}{4at}+\beta w_0 t}\frac{dt}{t}. \qquad \text{(XIV.34)}$$

$T_2$-ს რიცხობრივი სიდიდის პოვნა ხდება ნომოგრამის მიხედვით ტემპერატურის, მანძილისა და დროის უგანზომილებო პარამეტრების გათვალისწინების საფუძველზე (ნახ. XIV. 17). ამ ნომოგრამაზე $T_2=\frac{\sqrt{\lambda cp\beta w_0}}{q}$ არის უგანზომილებო ტემპერატურა; $v^{\circ}t$—უგანზომილებო დრო; $x=\sqrt{\frac{\beta w_0}{a}}$ — უგანზომილებო მანძილი.

დანართი

## ზოგიერთი ნივთიერების იზობარული პოტენციალების დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

$C_p=a_0+a_1T+a_2T^2+a_2T^{-2}$ სახის განტოლებების კოეფიციენტები ($C_p$ კალ/გრად. მოლ-ში)
(განტოლებები შეიძლება 289°K-დან ცხრილში მოცემულ ტემპერატურამდე ინტერვალში გამოვიყენოთ)

| ნივთიერება | მდგომარეობა | $a_0$ | $a_1$ | $a_2$ | $a_{-2}$ | გამოყენების ზედა ტემპერატურული ზღვრები, °K | სიზუსტე |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Al | ბ | 4,94 | $2,96\cdot10^{-3}$ | — | — | 931 | 0,5 |
| $Al_2O_3$ | ბ | 27,43 | $3,06\cdot10^{-3}$ | — | — | 1800 | 0,5 |
| C | გრაფიტი | 4,10 | $1,02\cdot10^{-3}$ | — | — | 2300 | 2,5 |
| $CH_4$ | ა | 3,422 | $17,845\cdot10^{-3}$ | $-4,165\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| $C_2H_6$ | ა | 2,195 | $38,282\cdot10^{-3}$ | $-11,001\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| CO | ა | 6,3424 | $1,8363\cdot10^{-3}$ | $-0,2801\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| $CO_2$ | ა | 6,396 | $10,100\cdot10^{-3}$ | $-3,405\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| CaO | ბ | 11,67 | $1,08\cdot10^{-3}$ | — | $-156\cdot10^5$ | 1800 | 1 |
| $CaSiO_3$ | ვოლასტონიტი | 26,64 | $3,60\cdot10^{-3}$ | — | $-6,52\cdot10^5$ | 1450 | 0,5 |
| $Cl_2$ | ა | 7,5755 | $2,4244\cdot10^{-3}$ | $-0,9660\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | 1,13 |
| Fe | α | 3,37 | $7,10\cdot10^{-3}$ | — | $0,43\cdot10^5$ | 1033 | 1 |
| $H_2$ | ა | 6,9469 | $-0,1999\cdot10^{-3}$ | $0,4808\cdot10^{-6}$ | — | 500 | 0,5 |
| HCl | ა | 6,7319 | $0,4326\cdot10^{-3}$ | $0,3697\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | 1 |
| $H_2O$ | ა | 7,219 | $2,374\cdot10^{-3}$ | $0,267\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| $H_2S$ | ა | 6,385 | $5,704\cdot10^{-3}$ | $1,210\cdot10^{-6}$ | — | 1800 | — |
| $MgCO_3$ | ბ | 18,62 | $13,80\cdot10^{-3}$ | — | $-4,16\cdot10^5$ | 750 | 0,5 |
| $MgTiO_3$ | ბ | 28,29 | $3,28\cdot10^{-3}$ | — | $-6,53\cdot10^5$ | 1800 | 0,5 |
| $N_2$ | ა | 6,524 | $1,250\cdot10^{-3}$ | $-0,001\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| $NH_3$ | ა | 6,189 | $7,887\cdot10^{-3}$ | $-0,728\cdot10^{-6}$ | — | 1000 | 0,65 |
| NaCl | ბ | 10,98 | $3,90\cdot10^{-3}$ | — | — | 1073 | 1 |
| $O_2$ | ა | 6,148 | $3,102\cdot10^{-3}$ | $-0,0923\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| $SO_2$ | ა | 11,895 | $19,089\cdot10^{-3}$ | — | $-2,642\cdot10^5$ | 1800 | — |
| $SO_3$ | ა | 6,077 | $23,537\cdot10^{-3}$ | $-9,687\cdot10^{-6}$ | — | 1500 | — |
| ერთატომიანი | აირები | 4,969 | — | — | — | 3000 | 0,1 |

(XIV.34)

ტემპერატუ-
ვალისწინების
ის ეგანზომი-
ეგანზომილე-
ანართი

ვრილ. მოლ-ში)
ინტერვალში

| ამოცანების ტემპერა-ტურული ზღვრები, °K | სიზუსტე % |
|---|---|
| 7 | 8 |
| 931 | 0,5 |
| 1600 | 0,5 |
| 2300 | 2,5 |
| 1500 | — |
| 1500 | — |
| 1500 | — |
| 1500 | — |
| 1600 | 1 |
| 1450 | 0,5 |
| 1500 | 1,13 |
| 1033 | 1 |
| 500 | 0,5 |
| 1500 | 1 |
| 1500 | — |
| 1800 | — |
| 750 | 0,5 |
| 1800 | 0,5 |
| 1500 | — |
| 1000 | 0,65 |
| 1073 | 1 |
| 1500 | — |
| 1800 | — |
| 1500 | — |
| 3000 | 0,1 |

ლიტერატურა


1. Багрянский К. В. и др. Теория сварочных процессов. К. «Высшая школа», 1976.
2. Фролов В. В. и др. Теоретические основы сварки. М., «Высшая школа», 1970.
3. Алов А. А. Основы теории процессов сварки и пайки. М., «Машиностроение», 1964.
4. Ерохин А. А. Кинетика металлургических процессов дуговой сварки. М., «Машиностроение», 1964.
5. Фрумин И. И. Автоматическая электродуговая наплавка. Харьков, Металлургиздат, 1961.
6. Петров Г. Л., Гумарев А. С. Теория сварочных процессов. М., «Высшая школа», 1977.
7. Демянцевич В. П. Металлургические и технологические основы сварки. М.—Л., Машгиз, 1962.
8. Гельман А. С. Теория сварки давлением. М., «Машиностроение», 1970.
9. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1969.
10. Николаев Г. А. Сварные конструкции. М., Машгиз, 1962.
11. Окерблом Н. О. Сварочные деформации и напряжения, Л., Машгиз, 1948.
12. Походня И. К. Газы в сварных швах. М., «Машиностроение», 1972.
13. Прохоров Н. Н. Физические процессы в металлах при сварке. Т. I. М., «Металлургия», 1968.
14. Рыкалин Н. Н. Расчет тепловых полей при сварке. М., Машгиз, 1951.
15. Технология электрической сварки плавлением. Под ред. Б. Е. Патона. М.—К., Машгиз, 1962.
16. Фролов В. В. Физико-химические процессы в сварочной дуге. М. Машгиз, 1954.
17. Электрошлаковая сварка. Под ред. Б. Е. Патона. Киев, Машгиз, 1959.
18. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. М., Металлургиздат, 1956.
19. Бродский А. И. Физическая химия. М., Госхимиздат, 1944.
20. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., Металлургиздат, 1968.
21. Кох Б. А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки. Л., «Судостроение», 1975.
22. Походня И. К. и др. Сварка порошковой проволокой. К., «Наукова думка», 1972.
23. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М., «Металлургия», 1967.
24. Гримли Т. Окисление металлов.—В кн. Химия твердого состояния. И. Л., М., 1961.
25. Сеферян Д. Металлургия сварки. М., Машгиз, 1963.
26. Походня И. К. Газы в сварных швах. М., «Машиностроение», 1972.
27. Якобашвили С. Б. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. К., «Техника», 1970.
28. Крестовников А. Н., Виноградович В. Н. Химическая термодинамика. М., Металлургиздат, 1961.
29. Петров Г. Л. Неоднородность металла сварных соединений. М. Судпромгиз, 1963.
30. Погодин-Алексеев Г. И. Теория сварочных процессов. М., Машгиз, 1960.
31. Прохоров Н. Н. Горячие трещины при сварке. М., Машгиз, 1962.
32. Хренов К. К. Электрическая сварочная дуга. М., Машгиз, 1949.
33. Любавский К. В. Металлургия сварки сталей плавлением. НТО. М., Машпром. 1961.

შ ი ნ ა ა რ ს ი


შესავალი . . . . . 3

ნ ა წ ი ლ ი პ ი რ ვ ე ლ ი

**ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები**

თ ა ვ ი I. **ზოგადი მიმოხილვა**
§ I.1. შედუღების პროცესის ფიზიკური საფუძვლები . . . . . 5
§ I.2. შედუღების ძირითადი ხერხების კლასიფიკაცია . . . . . 9
§ I.3. ცნება ლითონების შედუღებადობის შესახებ . . . . . 11
თ ა ვ ი II. **ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები** . . . . . 13
§ II.1. თერმოდინამიკის პირველი კანონი . . . . . 14
§ II.2. თერმოდინამიკური პროცესები . . . . . 17
§ II.3. თერმოდინამიკის პირველი კანონის გამოყენება მარტივი პროცესებისათვის 18
§ II.4. თბოტევადობა და ენტალპია . . . . . 22
§ II.5. თერმოქიმია . . . . . 24
§ II.6. თერმოდინამიკის მეორე კანონი და მისი მათემატიკური გამოსახულებანი . 28
თ ა ვ ი III. **ფიზიკურ-ქიმიური სისტემების წონასწორობა და ქიმიური რეაქციის კინეტიკა** 43
§ III.1. მასათა მოქმედების კანონი . . . . . 44
§ III.2. ჰეტეროგენული რეაქციები . . . . . 50
§ III.3. წონასწორობის მუდმივა და თერმული დისოციაცია . . . . . 51
§ III.4. რეაქციის მაქსიმალური მუშაობა და წონასწორობის მუდმივა . . . . 55
§ III.5. წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება და მათი საანგარიშო განტოლებანი . . . . . 59
§ III.6. ქიმიური რეაქციის კინეტიკა . . . . . 61
§ III.7. შექცევადი რეაქციები . . . . . 67
§ III.8. რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე . . . . . 69
§ III.9. აქტივაციის თეორია . . . . . 71
თ ა ვ ი IV. **ჰეტეროგენული ფაზური დამოკიდებულება** . . . . . 75
§ IV.1. ძირითადი ცნებები და განმარტებანი . . . . . 75
§ IV.2. ფაზათა კანონი . . . . . 77
§ IV.3. ერთკომპონენტიანი და ორკომპონენტიანი სისტემები. თერმული ანალიზის საფუძვლები . . . . . 79
§ IV.4. სამკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის აგება . . . . . 91
თ ა ვ ი V. **შენაერთების თერმული დისოციაცია** . . . . . 93
§ V.1. ჟანგეულების დისოციაცია . . . . . 93
§ V.2. ჟანგეულების დისოციაციის დრეკადობა ხსნარებისა და ფაზური გარდაქმნების მონაწილეობით . . . . . 97
§ V.3. ჟანგეულების მდგრადობის რაოდენობრივი მახასიათებლები . . . . . 101
§ V.4. რკინის ჟანგეულების გარდაქმნები და რკინა-ჟანგბადის სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა . . . . . 106
§ V.5. კარბონატების დისოციაციისა და წარმოქმნის პროცესების მექანიზმი და კინეტიკა . . . . . 113
§ V.6. ლითონის ზედაპირის ჟანგვა და ახალი ფაზების წარმოქმნა . . . . . 119
თ ა ვ ი VI. **ქიმიური ბმის ბუნება, მოლეკულების აღნაგობა** . . . . . 123
§ VI.1. მოლეკულების ქიმიური ბმა . . . . . 124
§ VI.2. (Me—O)-ს ბმის ენერგია . . . . . 129
§ VI.3. ატომების იონიზაციის ენერგია და ელექტრონთან ნათესაობა . . . . . 133
§ VI.4. მოლეკულების, ატომებისა და იონების პოლარიზაცია . . . . . 136
თ ა ვ ი VII. **თხევად არეში და ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე მოვლენები** . . 138
§ VII.1. თავისუფალი ზედაპირული ენერგია . . . . . 138
§ VII.2. დასველების მოვლენა სითხეებსა და ხსნარებში . . . . . 141
§ VII.3. ადჰეზია და კოჰეზია. განდინების მოვლენა . . . . . 144
§ VII.4. კაპილარული მოვლენები . . . . . 146
§ VII.5. თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის როლი ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობაში . . . . . 147
§ VII.6. ადსორბციული მოვლენები თხევად და მყარ ზედაპირზე . . . . . 149
§ VII.7. ელექტროკაპილარული მოვლენები . . . . . 152

თავი VIII. ლითონების კოროზია . . . . . 155
§ VIII.1. ლითონებისა და შენადნობების კოროზიული მედეგობა . . . . . 155
§ VIII.2. ლითონების კოროზიის ძირითადი სახეები . . . . . 156
§ VIII.3. მალეგირებელი ელემენტების გავლენა ლითონებისა და შენადნობების კოროზიულ მედეგობაზე . . . . . 156
§ VIII.4. კოროზიისაგან დაცვის საშუალებანი . . . . . 168

## ნაწილი მეოთხე

## დნობით შედუღების მეტალურგიული პროცესები

თავი. IX. დნობით შედუღების პროცესებში ლითონის ურთიერთქმედება აირებთან
§ IX.1. ზოგადი დებულებანი . . . . . 171
§ IX.2. ახოტი თხევად ლითონსა და შენადნულ ნაკერში . . . . . 177
§ IX.3. წყალბადი თხევად ლითონსა და შენადნულ ნაკერში . . . . . 184
§ IX.4. შედუღებისას ლითონისა და ჟანგბადის შემცველი რთული აირების ურთიერთქმედება . . . . . 188
§ IX.5. ნაკერში ფორების წარმოქმნა . . . . . 196
თავი X. ფლუსებისა და წიდების როლი დნობით შედუღებაში
§ X.1. წიდების როლი მეტალურგიასა და შედუღებაში . . . . . 202
§ X.2. წიდების მყარი აგრეგატული მდგომარეობა . . . . . 205
§ X.3. თანამედროვე შეხედულებანი გამდნარი წიდების აღნაგობაზე . . . . 214
§ X.4. წიდების ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები . . . . . 218
§ X.5. შესადუღი ფლუსებისა და ელექტროდის დაფარვების სახეები და კლასიფიკაცია . . . . . 234
თავი XI. შედუღების პროცესში ლითონისა და წიდის ურთიერთქმედება
§ XI.1. დნობით შედუღებისას ლითონის ჟანგვის მექანიზმი . . . . . 244
§ XI.2. ლითონის დაჟანგვა ფლუსისა და დაფარვის კომპონენტებით . . . . 247
§ XI.3. შედუღების პროცესში მიმდინარე ძირითადი რეაქციები . . . . . 256
§ XI. 4. წიდასა და ლითონს შორის წონასწორობის მიღწევა შედუღების პროცესში . . . . . 270
§ XI.5. შედუღების რეჟიმების გავლენა ნაკერის ლითონის შედგენილობაზე . . 274
§ XI.6. შედუღების პროცესში ლითონის ლეგირება . . . . . 278
თავი XII. შედუღების აბაზანა და ნაკერის ლითონის კრისტალიზაცია. არალითონური ჩანართები
§ XII.1. შედუღების აბაზანის წარმოქმნა და მისი ძირითადი მახასიათებლები . . 282
§ XII.2. შედუღების აბაზანის კრისტალიზაციის თავისებურებანი . . . . . 289
§ XII.3. შენადნული ნაკერის სტრუქტურა . . . . . 296
§ XII.4. ბზარები შენადნულ ნაკერში . . . . . 298
§ XII.5. შენადნულ ნაკერში არალითონური ჩანართები . . . . . 303
თავი XIII. შედუღების რკალში მიმდინარე პროცესები
§ XIII.1. შედუღების რკალის თავისებურებანი და აღნაგობა . . . . . 308
§ XIII.2. შედუღების რკალის პლაზმასთან დაკავშირებული თერმოდინამიკის ელემენტები . . . . . 315
§ XIII.3. ლითონის დნობა შედუღების პროცესში და ელექტროდის დნობის სიჩქარე . . . . . 317
§ XIII.4. შედუღების რკალში ლითონის გადატანა . . . . . 324
თავი XIV. შედუღების თბური პროცესების თეორია
§ XIV.1. ძირითადი ცნებები და განმარტებანი . . . . . 327
§ XIV.2. შედუღების რკალით ლითონის გახურება . . . . . 331
§ XIV.3.ელექტრორკალით შედუღებისა და დადუღების თერმული ციკლი . . . 339
§ XIV.4. გრძივი ენერგია . . . . . 343
§ XIV.5. კონტაქტური შედუღებისას ღეროების გახურება და გაცივება . . . 344
დანართი . . . . . 348
ლიტერატურა . . . . . 349

ЯКОБАШВИЛИ СОЗАР БИДЗИНОВИЧ

**ТЕОРИЯ СВАРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ**

(на грузинском языке)

---


რეცენზენტები: ტექნიკურ მეცნიერებათა კანდიდატი, დოც. გ. ლულუნიშვილი
ტექნიკურ მეცნიერებათა კანდიდატი ა. ტაბიძე

ნაშრომი რეკომენდებულია ვ. ი. ლენინის სახ. საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის მეტალურგიის ფაკულტეტის სამეცნიერო საბჭოს მიერ

ИБ № 454

რედაქტორი ჩ. გუბრგენიძე
მხატვრული რედაქტორი ო. მესხი
ტექრედაქტორი ზ. მახარაშვილი
უფრ. კორექტორი ლ. გაგნიძე
კორექტორი ნ. ქაფიანიძე
გამომშვები ო. მაჭავარიანი

გადაეცა წარმოებას 6/II-78 წ. ხელმოწერილია დასაბეჭდად 4/VI-79 წ. ქაღალდის ზომა 70 × 108¹/₁₆. საბეჭდი ქაღალდი № 1. პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 30,8. საალრიცხვო-საგამომცემლო თაბახი 25,62.
უე 00358 ტირაჟი 1000 შეკვ. № 410

**ფასი 1 მან. 05 კაპ.**

გამომცემლობა „განათლება“, თბილისი, მარჯანიშვილის ქ. № 5.
Издательство «Ганатлеба», Тбилиси, ул. Марджанишвили, 5.

1979

საქართველოს სსრ გამსახკომის საგამომცემლო-პოლიგრაფიული გაერთიანება „განათლების“ კომბინატი, თბილისი, მარჯანიშვილის ქ. № 5.
Комбинат издательско-полиграфического объединения «Ганатлеба» Госкомиздата Грузинской ССР, Тбилиси, ул. Марджанишвили, 5.