МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ КАБІНЕТ ВИЩОЇ ОСВІТИ
ВІННИЦЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

Г. А. Корчинський

ХІМІЯ

Частина І

Київ НМК ВО 1992

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ КАБІНЕТ ВИЩОЇ ОСВІТИ
ВІННИЦЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

Г.А.Корчинський

ХІМІЯ

Частина I

Затверджено радою Навчально-методичного
кабінету вищої освіти
як підручник для технічних вузів

Київ НМК ВО 1992

ББК 24.1
П12
УДК 546

Хімія: Підручник / Г.А.Корчинський. – К.: НМК ВО, 1992. – 212 с.

У першій частині підручника викладено загальні теоретичні положення сучасної хімії як фундаментальної науки. Розглянуто основні хімічні закони, новітні погляди на будову речовин, закономірності перебігу хімічних реакцій, гетерогенних процесів.

Значна увага приділена ядерним перетворенням, радіоактивності, питанням сучасної екології та ролі хімії в реалізації проблем збереження навколишнього середовища.

Для студентів технічних вузів нехімічних спеціальностей.

Іл. 75. Табл. 10. Бібліогр.: 19 назв.

Рецензенти: П.М.Зузяк
Л.І.Скрипнік

ISBN 5-7763-0775-7

© Навчально-методичний кабінет вищої освіти, 1992

ПЕРЕДМОВА

Значення хімії як фундаментальної науки в справі підготовки спеціалістів широкого профілю важко переоцінити, зокрема для технічних вузів. Відомо багато підручників російською мовою. Однак зміст їх у багатьох випадках повторюється і, в основному, має описовий характер та занадто великий обсяг. У даному підручнику ми ставили завдання дати досить чітке викладення матеріалу, виходячи з сучасних умов розвитку науки й техніки, і значно зменшити обсяг.

З іншого боку, кількість годин за новими навчальними планами різко зменшилась. Склалась ситуація, коли фундаментальна наука стала на грані вилучення її з навчальних планів інженерних спеціальностей, і саме тоді, коли наша країна досить відчутно відстає від світового рівня технологічної науки. Такий підхід до вивчення даної дисципліни в майбутньому стане не більшою завадою у справі розвитку сучасної технології. А тому першим кроком у справі поліпшення навчального процесу є видання підручника, який дав би можливість студентам ознайомитись у певних межах з основами сучасної хімії та її роллю на даному етапі розвитку економіки та суспільства.

Особливість підручника є логічний стиль викладання матеріалу, котрий охоплює найважливіші аспекти теоретичних і прикладних досягнень хімічної науки.

Зміст підручника передбачає попередню шкільну підготовку студентів, а тому основні хімічні поняття та закономірності викладені в лаконічній формі.

Більш поглиблено розроблений розділ "Ядерні реакції", де особливий наголос зроблено на явищі радіоактивності, відходах атомного палива, природних і штучних радіонуклідах і можливостях хімічних заходів щодо збереження чистоти навколишнього середовища.

Розділ "Закономірності перебігу хімічних реакцій" є найбільш вагомою частиною підручника, бо саме тут викладені кінетичні та

термодинамічні фактори, що зумовлюють можливість перебігу всіх процесів, що відбуваються у природі та застосовуються в технологічних схемах підприємств.

Крім того, до підручника включено важливі відомості сучасного виробництва: поняття про рідкі кристали, фотолітографію, явище епітаксії, кластери, каталітичні процеси при кристалізації тощо.

Виклад основного матеріалу супроводиться доцільним математичним обґрунтуванням, що дає можливість узагальнити основні кількісні залежності на основі законів збереження матерії.

Книга є першою частиною двохтомного підручника "Хімія". Розрахована на студентів та бакалаврів технічних вузів. Вона може бути також корисною для викладачів хімії вищої та середньої школи.

Автор буде вдячний за всі зауваження та побажання, які будуть враховані при подальшій роботі.

1. ВСТУП

1.1. Предмет хімії. Хімія – фундаментальна наука

Хімія – фундаментальна природнича наука, предметом якої є матеріальний світ, що нас оточує, з усіма його багатствами явищ та форм існування речовин і поля.

Природознавство розкриває суть явищ природи, загальні закони руху в природі. В системі природничих наук: фізики, біології, геології, космології – хімія є однією із самих важливих. Хімічні методи проникають у ці науки, зумовлюючи їх розвиток.

Хімію можна віднести до надзвичайно важливого комплексу наук, що вивчають природу та обґрунтовують суть філософських тлумачень. Під час хімічних процесів виникають речовини з новими якостями, що є чіткою ілюстрацією закону переходу кількісних змін у якісні. Мікроскопічні зміни хімія пояснює, використовуючи уявлення про поведінку і властивості мікрочастинок: атомів, молекул, ядер, радикалів та елементарних частинок. Саме на рівні мікрочастинок відбувається перебіг хімічних реакцій, тобто хімічні перетворення речовин протікають на атомно-молекулярному рівні і супроводжуються різними явищами. На відміну від фізичних змін при хімічних перетвореннях відбувається зміна складу, будови речовин і відповідно їх властивостей.

Хімія – наука, що вивчає властивості, склад і будову речовин, їх взаємні перетворення, шляхи цих перетворень та явища, які при цьому відбуваються. Речовинами є все те, що має масу і наповнює простір. Молекули речовин можуть бути простими і досить складними, наприклад, молекули водню й білка.

Кожна речовина характеризується хімічними та фізичними властивостями. Залежно від властивостей речовин, які вивчаються, або від методів їх дослідження, розвиваються різні хімічні науки: неорганічна хімія, органічна хімія, фізична хімія, аналітична хімія, радіохімія. На межі двох наук зароджуються нові науки. Так, на межі хімії і фізики зародились фізична хімія, хімічна фізика, а на межі біології та хімії – біохімія і т.д.

Відбувається диференціація наук, їх взаємне проникнення і збагачення. Виникнення нових наук у процесі пізнання навколишнього простору відображає єдність і внутрішній зв'язок матеріального світу, розкриває суть загальних явищ природи.

Таким чином, сучасна хімія розвивається широким фронтом, розкриваючи все глибше таємниці природи. Однак треба зазначити, що інтуїція хіміка в справі хімічних досліджень не може виконати свою роль, якщо відсутні надійні експериментальні й теоретичні методи дослідження. Тому останнім часом інтенсивно розвиваються теоретичні напрямки хімічної науки: квантова теорія будови речовин та хімічного зв'язку, кінетика хімічних реакцій, каталіз, хімічна термодинаміка, радіохімія, електрохімія та ін.

Отже, хімія є фундаментальною наукою, що вивчає матеріальний світ, закони його розвитку. В процесі вивчення хімії формується діалектичне мислення, розширюється і поглиблюється матеріалістичний світогляд, правильне розуміння явищ навколишнього світу.

1.2. Матерія. Рух – форма існування матерії

Всесвіт, який нас оточує, складається з безлічі різноманітних тіл. Проте при всій їх різноманітності природні тіла мають ряд спільних рис, однією з яких є вплив на наші органи чуття. Властивість матерії впливати на органи чуття зумовлена матеріальністю тіл.

Поняття "матерія" відображає суть реального існування видимих і невидимих об'єктів та явищ природи. Матерія перебуває в безперервному русі та зміні. Рух матерії здійснюється в просторі й часі, зумовлюючи замкнутий цикл, порушення якого може перевести матерію в інший стан.

Рух матерії може бути багатьох видів. Перш за все, це рух, що впливає не тільки на положення тіл у просторі, але й на всіляке їх перетворення, що відбувається в часі. Рух матерії – це плавлення або гравіння металу, переміщення грунту, радіоактивність, горіння, проростання зерен, випадання дощу чи снігу, рух планет та сонця тощо.

Природознавство вивчає рух матерії, а хімія в системі природознавства вивчає хімічну форму руху й передусім хімічні реакції, які притаманні саме хімічним явищам природи. Під час хімічних реакцій змінюється будова речовин, хімічний склад, що приводить до утворення нових речовин з якісно новими властивостями. В такому напрямку розвиток хімічних наук не має меж. Вже тепер одержано й вивчено біля 8 млн хімічних сполук, які є стартовими для подальших досліджень. Отже, процес пізнання безмежний, як і матерія у своєму вічному русі та розвитку. Хімічний рух необхідно розглядати як результат внутрішніх суперечностей дискретних частинок речовин. Форми прояву суперечностей у різних типах реакцій: окисловально-відновних, полімеризації, нейтралізації, радіолізу – досить різноманітні.

Хімічна форма руху може відбуватись і без зміни якісного складу сполук. Це спостерігається при фазових переходах: біле олово переходить у сіре, або NO_2 полімеризується в N_2O_4, рідка вода перетворюється в пару тощо.

У своїй практичній діяльності людина має справу з конкретними формами матерії, яка проявляється у двох формах: речовини і поля.

Речовина – це форма матерії, яка характеризується масою спокою /атоми, молекули, елементарні частинки/. Маса тіла залежить від швидкості його руху

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \qquad /1.1/$$

де m, m_0 – маса відповідно рухомого тіла і спокою; v – швидкість руху тіла; c – швидкість руху світла. Якщо $v(x, y, z) = 0$, то маса тіла за таких обставин і є масою спокою.

Поле – форма матерії, яка зумовлює взаємодію між частинками речовини й характеризується в основному енергією, наприклад, поле гравітаційне, електромагнітне, біологічне та ін. Природа поля є квантовою: його матеріальність характеризується квантами енергії. Якщо тіло має температуру вищу за температуру навколишнього середовища, або в ньому відбуваються хімічні перетворення, то воно стає джерелом одного із видів електромагнітних хвиль, які несуть інформацію про стан рухомої

матерії. В цьому випадку рух матерії має складний характер, тому глибоке вивчення властивостей матерії може здійснюватись на основі законів фізики та хімії.

І.3. Значення хімії для сучасного народного господарства та екології

На сучасному етапі розвитку народного господарства важко назвати сферу діяльності людини, де б не застосовувались продукти сучасної хімії або хімічні процеси. Збулися слова М.В.Ломоносова: "Широко простягає хімія руки свої в справи людські". В природі є різноманітна сировина: руда, нафта, кам'яне вугілля, торф, деревина камінт тощо. яку методами хімічної технології обробляють і одержують необхідну хімічну продукцію надзвичайно широкого асортименту.

Звичайно, значення хімії не обмежується випуском хімічної продукції. Відбувається процес хімізації народного господарства. Хімізація – це впровадження хімічних речовин, хімічної технології та хімічних процесів у різні галузі народного господарства. Хімізація – це могутній засіб інтенсифікації сфери матеріального виробництва, це продуктивні сили сучасного і майбутнього виробництва, економія людської праці.

Ключовою ланкою інтенсифікації економіки і технологічного оновлення є послідовна хімізація всіх галузей народного господарства. Це дає могутній поштовх науково-технічному прогресу, є його рушійною силою. Розвиток хімічної промисловості забезпечує розвиток інших галузей народного господарства, таких, як металургія, електроніка, автоматика, телемеханіка, обчислювальна техніка і т.д. Саме найважливіші досягнення науково-технічного прогресу: використання атомної енергії, обчислювальної техніки, запуск штучних супутників землі й космічних кораблів – стали можливими завдяки розвитку, перш за все, хімічних наук. Хімічними методами здійснено отримання висококалорійного палива, яке йде на потреби ракетної техніки; розділення ізотопів, які забезпечують роботу атомних реакторів. Нові конструкційні матеріали дають можливість розробляти міцні конструкції космічних систем. Без хімії неможливо уявити собі розвиток технології взагалі. Тільки впровадження плазмохімії у виробництво докорінно змінює його і дає колосальний економічний ефект. Тому хімія займає основні позиції в економіці.

Останнім часом все ширше впроваджуються різноманітні каталізатори, мембранні технології та сенсори, що дають можливість керувати хімічними процесами на молекулярному рівні. Характерною рисою сучасного розвитку науки, в тому числі й хімії, є процес інтеграції науки з виробництвом.

Сільське господарство одержує від хімічної промисловості величезну кількість мінеральних добрив, гербіцидів для знищення бур'янів, інсектицидів для знищення шкідників, стимуляторів росту рослин, антикорозійних засобів тощо. По суті, хімізація сільського господарства - це той важіль, за допомогою якого можна вирішити продовольчу проблему й докорінно поліпшити соціальне становище населення нашої країни. Тому хімія в народному господарстві багатьох держав розвивається випереджаючими темпами. За десять років середній річний приріст промислової продукції у світі складає 7%, а хімічної промисловості - 10%. Капіталовкладення в "світову хімію" з кожним роком збільшуються.

Значення хімії поширилося в справі розв'язання глобальної проблеми - охорони навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів. Інтенсивна хімізація народного господарства веде до використання все нових речовин, нових хімічних процесів і матеріалів. Часто їх застосовують без наукових обґрунтувань, наприклад, нітрати, що звичайно негативно впливає на стан навколишнього середовища. Крім того, поява нових речовин, їх безконтрольний викид у повітря, води і ґрунти впливає на рівновагу в природі і стан навколоземного озонного шару.

Весь комплекс досліджень і сучасних екологічних досягнень показує, що лише хімія може успішно вирішувати питання охорони навколишнього середовища. З цієї точки зору перед хіміками постає завдання розробки безвикидних технологій, комплексної переробки сировини, будівництва споруд очищення, переробки радіоактивних відходів та ін. Отже, всі сфери народного господарства пронизані здобутками хімічних наук. Людство повинне зрозуміти, що безвикидна технологія є аксіомою сучасної екології.

1.4. Роль хімії в справі підготовки інженерних кадрів

Знання з хімії конче необхідні для плідної творчої роботи інженера будь-якої спеціальності. Сучасний інженер має справу зі складними фізико-хімічними процесами та різними конструкційними матеріалами, властивості яких він повинен добре знати.

Актуальні проблеми наукового пізнання природи і розв'язання технічних проблем на цій основі носять комплексний характер. У напрямку пошуку шляхів вирішення цих проблем здійснюють експериментальні та теоретичні дослідження явищ природи і процесів, у яких хімічні, теплові, електродинамічні, квантові й механічні взаємодії та ефекти тісно зв'язані між собою так, що їх вивчення неможливо здійснити в рамках однієї науки. Для використання різного роду ефектів та процесів необхідно вивчати характеристичні величини скалярної та тензорної природи: температуру, потенціали, внутрішню енергію, хімічні й теплові параметри, ентропію, концентрацію компонентів у системах, магнітні й електричні поля, діелектричну і магнітну проникність, деформацію, в'язкість тощо. Зрозуміло, що такого роду характеристичні величини можна вивчити і зрозуміти їх значення для розв'язання технічних проблем на основі фундаментальної підготовки з хімії, фізики та математики. Саме в такому ряду зменшується їх складність, і найскладнішою наукою є біологія. Це значить, що системи, які вивчає хімія, як правило, складніші за ті, які вивчає фізика, а фізичні проблеми складніші від математичних. Тому послідовне вивчення цих наук є основою формування сучасного спеціаліста.

По суті, математика є апаратом дослідження, який використовують природничі науки. В основі вирішення проблем різного рівня має бути постулат Фермі: "Природа діє найбільш легкими і доступними шляхами". Щоб реалізувати такий принцип, треба добре розуміти природу явищ та процесів, що відбуваються в навколишньому середовищі та на виробництві. Майбутній розвиток техніки може забезпечити лише нова технологія, виробництво нових матеріалів, їх обробка, математичне моделювання хімічних та фізико-хімічних процесів атомно-молекулярного рівня, керування цими перетвореннями. Міждисциплінне вивчення цих процесів для грунтовної спеціалізації – формула підготовки сучасного спеціаліста. Отже в технічних вузах необхідно не скорочувати кількість годин на вивчення хімії, як це має місце тепер, а навпаки, поновити читання курсів хімії там, де вона зовсім не вивчається. Крім цього, треба підвищити якість викладання хімії і на цій основі поглибити спеціалізацію студентів інженерного профілю. Студент має грунтовно проникати в таємниці процесів і глибоко розуміти їх. Це дасть йому можливість у майбутньому вирішувати складні питання техніки на науковій основі. Знання з хімії повинні базуватись на експериментальних фактах, теоретичних висновках та основних законах. У процесі вивчення невпинно буде змінюватися погляд на явища й гіпо-

тези, і будуть усвідомлені такі уявлення, які вже використовуються і мають правильну інтерпретацію. Наші знання невпинно змінюються, що складає діалектику пізнання і є основою формування матеріалістичного світогляду. В гуманітарній області знань хімія у вищих навчальних нехімічних закладах покликана не тільки формувати діалектико-матеріалістичне світорозуміння майбутнього інженера, а й прищеплювати йому екологічну та моральну культуру й ерудицію.

Прогнози на XXI ст. щодо екологічних проблем та збереження навколишнього середовища й охорони природних ресурсів носять глобальний характер, визначаючи в кінцевому підсумку перспективи існування людства.

Щорічно сучасна промисловість і транспорт викидають у водний та повітряний басейни сотні мільйонів тонн шкідливих речовин, які згубно впливають на навколишнє середовище.

Зрозуміло, що хімія може й повинна озброїти молодих спеціалістів знаннями з хімічних основ екології, необхідними у сфері діяльності щодо збереження навколишнього середовища та впровадження безвикидних технологій.

Отже, хімічна підготовка сучасного спеціаліста полягає в розумінні процесів, властивостей речовин та матеріалів як основи для грунтовного творчого мислення, спонукаючого до розв'язання новітніх проблем техніки та екології.

2. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ЗАКОНИ

Основні хімічні закони, на базі яких було розвинуто атомно-молекулярне вчення, є фундаментом хімічних наук. Це закон збереження матерії, стехіометричні закони та ін.

Стехіометрією називають частину хімічної науки, що вивчає кількісне співвідношення між речовинами в хімічних процесах /від грець. - "стехіон" - елементний склад і "метрейн" - міряти/. Стехіометрія має фундаментальне значення для сучасної хімії, є основою хімічного аналізу. По суті, кількісні закони стали основою розвитку теоретичної хімії.

2.1. Закон збереження матерії

Закон збереження матерії формулюється так:

У ізольованій системі сума мас та енергій є величиною сталою.

Вперше підійшов до відкриття закону збереження матерії М.В.Ломоносов, який вказав на незнищуваність матерії та руху. У загальній формі закон збереження енергії у 1840 р. сформулював Роберт Майер: будь-яка форма енергії здатна перетворюватись у еквівалентну кількість будь-якої іншої форми. Хімічна енергія перетворюється в теплову, хімічна - в електричну, електрична - в теплову тощо.

М.В.Ломоносов експериментально довів закон збереження маси речовини. Закон збереження матерії об'єднує два закони: збереження маси речовини та збереження енергії. Ці два закони відтворюють єдність вічно рухомої матерії. Ця єдність виражається досить простим співвідношенням маси m та енергії E, встановленим Ейнштейном.

$$E = mc^2, \qquad /2.1/$$

c - швидкість світла у вакуумі, $2{,}998 \cdot 10^8$ м/с. З формули /2.1/ випливає, що речовини можуть звільняти величезну кількість енергії. Під час хімічних реакцій поглинається або виділяється теплота, тому згідно з /2.1/ можна розрахувати дефект маси хімічної реакції, наприклад:

$$Mg + \frac{1}{2} O_2 = MgO + 6 \cdot 10^5 \text{ кДж};$$

$$\Delta m = \frac{6 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{кг}^2}{(3 \cdot 10^8)^2 \text{ м}^2/\text{с}^2} = 6{,}6 \cdot 10^{-12} \text{ кг} \quad \text{або} \quad 6{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ г}.$$

Звичайно, експериментально визначити таку малу зміну маси неможливо. Під час ядерних реакцій, при яких виділяється величезна кількість енергії, Δm можна визначити. Таким чином, під час реакції маса змінюється. Все ж у ізольованій системі існує закон збереження маси речовини. Одні речовини, взаємодіючи, виділяють енергію, зменшують масу; інші поглинають енергію й на таку саму величину її збільшують. Отже, наряду із законом збереження енергії існує закон збереження маси речовини.

2.2. Закон сталості складу і кратних відношень

Французький вчений Пруст провів багато ретельних дослідів з визначення кількісного складу речовини, внаслідок чого відкрив закон сталості складу: яким би шляхом ми не добували речовину, склад її залишається одним і тим же самим. Отже, яким би способом не до-

були хімічно чисту воду, у складі її буде завжди 11,11% водню і 88,89% кисню. Хоч цей закон здається зрозумілим і незаперечним, проте у свій час між Ж.Пруустом і К.Бертолле сім років точилася запекла дискусія. Бертолле заперечував закон сталості складу. Тепер виявилося, що закон сталості складу речовин має обмеження, оскільки одержано нові речовини, хімічний склад яких залежить від способу їх добування, наприклад деякі оксиди, карбіди, сплави: $TiO_{0,7-1,3}$; $TiC_{0,6-1}$; $AuZn$, $AuZn_3$ та ін. Речовини, що мають змінний склад, називають бертолідами, а речовини постійного складу - дальтонідами. Дальтоніди утворюють кристали молекулярного типу. Вивчаючи такі сполуки, Д.Дальтон /1766-1844 рр./ відкрив закон кратних відношень: якщо два елементи утворюють кілька сполук, то на одну й ту саму масову кількість одного із них припадають такі масові кількості другого, які між собою є в простих кратних відношеннях.

Розглянемо дві сполуки: H_2O і H_2O_2, які утворює водень і кисень. Кількісний склад H_2O: водню - 11,11%, кисню - 88,89% і відповідно кількісний склад H_2O_2: водню - 5,88 та кисню 94,12%.

Складемо відношення кисню до водню в першій і другій сполуках:

$$\frac{88,89}{11,11} : \frac{94,12}{5,88} = 1 : 2.$$

Отже, масові кількості кисню, які припадають на одну масову кількість водню, знаходяться між собою в простих кратних відношеннях.

Видно, що елементи сполучаються один з одним у певних масових відношеннях, утворюючи кілька речовин.

2.3. Закон еквівалентів

Як видно із закону кратних відношень, елементи з'єднуються між собою в певних масових співвідношеннях згідно з їх еквівалентами. Тепер еквівалентом називається реальна частинка речовини, яка в кислотно-основних реакціях еквівалентна одному іону водню. Закон еквівалентів формулюється так: речовини реагують між собою пропорційно їх молярним масам еквівалентів. Масу одного моля еквівалента називають молярною масою еквівалента, або еквівалентною масою.

Якщо відбувається реакція

$$A + B = AB,$$

то маси речовин A і B

$$m_A = n_A E_A , \qquad /2.2/$$

$$m_B = n_B E_B . \qquad /2.3/$$

За умови $n_A = n_B$, тобто коли речовини між собою реагують без залишку і на основі виразів /2.2/ і /2.3/, маємо:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_A}{E_B} , \text{ або } \frac{v_A}{v_B} = \frac{E_A}{E_B} , \qquad /2.4/$$

де v_A і v_B – об'єми реагуючих речовин. Це і є математичний вираз закону еквівалентів, який дав можливість обчислити еквівалентну масу речовини за відомою еквівалентною масою іншої речовини.

Наприклад, за кількістю кисню, що вступає в реакцію, можна визначити E_{Me}

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 ,$$

$$E_{Al} = \frac{m_{Al} E_{O_2}}{m_{O_2}} = \frac{4 \cdot 26,98 \cdot 8}{3 \cdot 32} = 8,99 \text{ г/моль},$$

чи за кількістю іонів водню, які вступають у реакцію

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2 ,$$

а тому маємо

$$E_{Al} = \frac{2 \cdot 26,98 \cdot 1}{6} = 8,89 \text{ г/моль}.$$

Моль іонів водню у другому випадку і моль атомів кисню у першому є їх еквівалентною масою, за допомогою якої визначається еквівалентна маса алюмінію. З іншого боку, на основі /2.2/ і /2.3/ та за умови, що $m = A = nE$, одержимо

$$E = \frac{A}{n} , \qquad /2.5/$$

де A – атомна маса, n – валентність хімічного елементу в даній сполуці.

Валентність хімічного елементу по суті є його вмістом. З точки зору класичної теорії валентності атоми часто бувають рівноцінні один одному, наприклад: MgO, HCl, $NaCl$ та ін., тобто вони мають однакову валентність, а водень, кисень, алюміній, вуглець – мають

різну валентність. Між атомами кисню й водню виникає одинарний зв'язок $H-O-H$. Очевидно, що кисень має властивість утворювати два одинарних зв'язки, а водень – один. Тому під валентністю слід розуміти кількість одинарних хімічних зв'язків, які здатні утворювати атом з іншим елементом у сполуці. Як буде показано далі, валентність визначається кількістю непарних електронів атома, що утворюють хімічні зв'язки.

Для складних речовин – кислот і основ

$$E_m = \frac{M}{n}, \qquad /2.6/$$

де M – молекулярна маса, n – кількість атомів водню в молекулі кислоти, або гідроксильних груп у молекулі основи. Еквівалентна маса солі дорівнює молекулярній масі, поділеній на добуток валентності металу n на число його атомів v в молекулі:

$$E_m = \frac{M}{nv}. \qquad /2.7/$$

Наприклад, для $AlCl_3$, одержимо

$$E_{AlCl_3} = \frac{M}{3 \cdot 1} = 44{,}45 \text{ г/моль}.$$

Еквівалентна маса є важливою фізико-хімічною характеристикою. Згідно з /2.4/, можна записати для розчинів, концентрація яких виражається

$$C_A = \frac{m}{EV}$$

$$C_1 V_1 = \frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} = C_2 V_2;$$

або

$$C_1 V_1 = C_2 V_2. \qquad /2.8/$$

Експериментально можна визначити еквівалентну масу речовини як гравіметричним, так і об'ємним методами. Формулу /2.8/ використовують у практиці кількісного аналізу речовини.

2.4. Закони ідеальних газів. Визначення молекулярних та атомних мас

Грецькі філософи Левкіпп і Демокріт висловили гіпотезу атомістичної будови речовини, тобто, що речовина складається з малень-

ких частинок. Так, Демокріт /460-370 рр. до н.е./ писав: "Єдино існуючі речі є атоми та пустий простір". Вчення Демокріта підтримували Епікур, Лукрецій Кар та інші філософи.

Арістотель був проти атомістичної будови речовин, а тому вчення Демокріта було швидко забуто.

Лише в XУ-XУI ст. відроджуються уявлення про атомістичну будову матерії.

П.Гассенді і Р.Декарт зрозуміли, що грецькі філософи висунули раціональну гіпотезу. П.Гассенді вже вживає термін "молекула". Декарт таких допускав існування частинок у вигляді математичних точок.

М.В.Ломоносов /1711-1765/ у Київо-Могилянській академії ознайомився з поглядами П.Гассенді, Р.Декарта та інших на природу тіл.

У 1741 р. у своїй праці "Елементи математичної хімії" М.В.Ломоносов досить чітко розрізняє поняття атома елементу і молекули - корпускули, чого не зробив англійський вчений Дж. Дальтон /1766-1844/.

Вивчення властивостей газів підтвердило реальність існування атомів і молекул, тобто дискретну будову матерії. На той час було прийнято, що молекула складається з атомів і є найменшою частинкою речовини, що зберігає її хімічні властивості; атом - неподільний.

У 1808 р. Гей-Люссак відкриває закон об'ємних відношень: об'єми газів, що вступають в реакцію при однакових умовах, відносяться між собою і до об'ємів газоподібних продуктів реакції, як прості цілі числа. Якщо відбувається реакція $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, то витрачаються однакові об'єми водню та хлору і утворюються два об'єми хлористого водню, тобто об'єми газів v_{H_2}, v_{Cl_2} і v_{HCl} відносяться як 1 : 1 : 2. Закон об'ємних відношень по суті є наслідком закону кратних відношень і ще раз доводить дискретну будову речовин та реальне існування молекул.

Вивчаючи закон об'ємних відношень для газів, що реагують між собою, Авогадро у 1811 р. відкрив закон, який носить його ім'я: в однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул.

Із закону Авогадро випливає, що один моль будь-якого газу за однакових умов займає один і той самий об'єм. Моль - кількість речовини, яка містить стільки елементарних частинок, скільки 0,012 кг атомів ізотопу C^{12}. Елементарні частинки - атоми, молекули, іони та ін. Молярна маса - маса одного моля речовини. Згідно із сучасними, найбільш точними вимірюваннями, моль містить $6{,}0225 \cdot 10^{23}$ молекул.

Це число молекул у молі називають число Авогадро N. Наукове значення закону Авогадро полягає передусім у тому, що цей закон дав можливість визначити атомні маси елементів та молекулярні маси речовин, цим самим започаткувавши кількісні одиниці вимірювання. Для визначення атомної маси за еталон було взято масу найлегшого атома водню. Його масу умовно прийняли за одиницю. Відносно молекулярної маси водню, використовуючи закон Авогадро, можна обчислити молекулярні маси газоподібних речовин. Треба взяти певний об'єм водню з молекулярною масою M_{H_2} і такий самий об'єм газу з невідомою молекулярною масою M, при однакових умовах маса кожного газу дорівнює сумі мас молекул:

$$m_{H_2} = N_{H_2} M_{H_2}; \quad m = N M.$$

Згідно з законом Авогадро $N_{H_2} = N$, а тому відношення маси невідомого газу до маси водню має вигляд

$$D_H = \frac{M}{M_{H_2}}; \qquad /2.9/$$

де $D_H = \frac{m}{m_{H_2}}$ – відносна густина газу за воднем.

Оскільки молекулярна маса водню, як це було прийнято, дорівнює 2, то маємо

$$M = 2 D_H. \qquad /2.10/$$

Дослідження показали, що молекулярна маса водню становить 2,01594. Це пояснюється, як буде показано, наявністю ізотопів водню, а тому в СІ за одиницю маси прийнята 1/12 частина маси ізотопу вуглецю C^{12}.

Молекулярна маса може визначатися по відношенню до якогось іншого газу, наприклад, повітря. В цьому випадку формула /2.10/ набирає вигляду:

$$M = 29 D_П,$$

де $D_П$ – густина досліджуваного газу за повітрям.

Визначення молекулярних мас дало могутній поштовх розвитку природознавства і в тому числі хімії.

Загальне рівняння стану ідеального газу, що об'єднує всі закони ідеальних газів, можна встановити, використавши закони Бойля –

Маріотта і Гей-Люссака. На основі цих законів Клапейрон одержав рівняння

$$\frac{pV}{T} = const,$$

де p – тиск газу; V – об'єм газу; T – абсолютна температура. Д.І.Менделєєв застосував це рівняння для одного моля газу. Якщо константу позначити через R, тоді для одного моля газу матимемо

$$pV = RT, \qquad /2.11/$$

де R – універсальна газова стала. Цілком зрозуміло, що об'єми v і V зв'язані між собою співвідношенням

$$v = \frac{V}{n}, \qquad /2.12/$$

де n – число молей газу, що знаходиться в об'ємі V. Підставивши в рівняння /2.11/ вираз /2.12/, одержимо рівняння стану ідеального газу

$$pV = nRT, \qquad /2.13/$$

де $n = m/M$; m – маса газу, г; M – молярна маса, г/моль.

Рівняння /2.13/ дістало назву рівняння Менделєєва – Клапейрона, і визнане рівнянням стану ідеального газу. Гази, властивості яких визначаються рівнянням стану ідеального газу з точністю ±1%, називають ідеальними. З фізико-хімічної точки зору це такі гази, між-молекулярними силами яких можна нехтувати.

Величина R має дуже важливе значення і входить у рівняння хімії та фізики. R можна виражати в різних одиницях:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1\ атм \cdot 22{,}4\ л}{1\ моль \cdot 273{,}16\ град} = 0{,}08205\ л\cdot атм/(моль\cdot град)$$

$$R = \frac{1{,}013\cdot 10^{5}\ дин/см^2 \cdot 2{,}2413\cdot 10^{4}\ см^3}{1\ моль \cdot 273{,}16\ град} = 8{,}314\ Дж/(град\cdot моль)$$

$$R = \frac{8{,}319\ Дж/(град\cdot моль)}{4{,}184\ Дж/кал} = 1{,}987\ кал/(град\cdot моль)$$

Властивості реальних газів відхиляються від ідеальних, але незважаючи на це, рівняння стану ідеальних газів часто широко використовується для обчислень і, в тому числі, для визначення молекулярної маси речовини.

Знаючи молекулярну масу простої речовини, досить легко визначити атомну масу. Треба зазначити, що для визначення атомної маси часто використовували правило Дюлонга -Пті:

$$A \cdot C_p = const = 6{,}4 \text{ кал/(моль град)}, \qquad /2.14/$$

яке формулюється так: добуток питомої теплоємності C_p при сталому тиску на атомну масу елементу A є величина стала.

Для визначення атомної маси можна використати ізохоричну теплоємність C_v, яка менш чутлива до зовнішніх факторів. Якщо експериментально або теоретично визначити питомі теплоємності C_p чи C_v, це дає можливість за формулою /2.15/ обчислити атомну масу.

Так, питома теплоємність заліза становить 0,111 кал/(моль·град), а відповідно

$$A = \frac{6{,}4}{0{,}111} = 57.$$

За хімічним еквівалентом, використовуючи формулу /2.5/, одержимо $A = 2 \cdot 28 = 56$. Обчислення, згідно з правилом Дюлонга - Пті, давали наближені результати і їх краще застосовувати для визначення атомних мас, більших від 35 в.о. Отже, визначення молекулярних та атомних мас стало остаточною перемогою атомно-молекулярного вчення.

3. БУДОВА РЕЧОВИНИ

3.1. Будова атомів і систематика хімічних елементів

3.1.1. Складність будови атомів. Утвердження атомно-молекулярної теорії дало змогу поставити проблему про структуру речовини. В XIX ст. в результаті інтенсивного дослідження властивостей речовин було встановлено, що атоми мають складну структуру. Першим доказом складності структури атомів було відкриття електронів. Вивчаючи проходження електричного струму через гази в катодних трубках, англійський вчений Крукс відкрив специфічне катодне проміння. Потім було встановлено, що це потік частинок, які мають масу $9{,}108 \cdot 10^{-28}$ г і заряд $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Ці частинки назвали електронами. Заряд електрона є одиницею електрики і умовно його позначають /-/ 1.

Пізніше було відкрито закатодне-каналове проміння /або позитивні іони/, яке назвали анодним промінням. Таким чином, це дало можливість вважати, що атоми подільні й складаються з позитивних

і негативних частинок. Нарешті, відкриття у 1896 р. А.Беккерелем радіоактивності дало змогу почати вивчення будови атомів. При дослідженні природи радіоактивних променів було ідентифіковано три їх види: α, β, γ. Причому, α-промені є потік ядер гелію He^{4}, β-промені - потік електронів, γ-промені - потік електромагнітних хвиль типу рентгенівських. Отже знову було виявлено частинки позитивного і негативного зарядів та зміну енергетичного стану внаслідок випучення γ-променів.

Це показало можливість перетворення атомів і дало кардинальний метод вивчення їх структури.

Резерфорд, вивчаючи рух α-частинок, які пронизували фольгу або гази в камері Вільсона, встановив, що одна α-частинка із 8 тисяч різко змінює свій напрямок, як це видно з рис. 3.1. Це дало можливість на основі закону Кулона обчислити і знайти відстань,

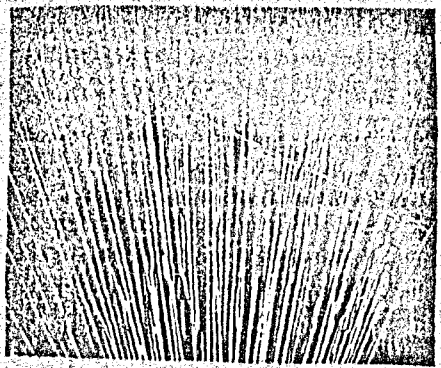


Рис. 3.1. Траєкторія руху α-частинок та їх зіткнення з ядрами атома азоту

на яку наближується α-частинка до позитивно зарядженого ядра. На основі цих досліджень Резерфорд у 1911 р. запропонував планетарну модель атома. Згідно з цією моделлю позитивний заряд, в якому зосереджена майже вся маса атома і який займає дуже невеликий об'єм, є ядро атома. Електрони рухаються на певній відстані навколо ядра, як планети в сонячній системі. При цьому кулонівська взаємодія електрона з ядром дорівнює відцентровій силі mv^2/z

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

чи

$$mv^2r = e^2 \qquad /3.1/$$

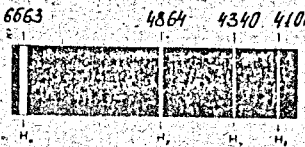
де m – маса електрона; v – швидкість руху електрона; e – заряд електрона; r – радіус орбіти руху електрона навколо ядра. Отже, рухаючись по круговій орбіті, електрон володіє моментом кількості руху mvr. Ця теорія пояснила багато експериментальних даних, у тому числі спостереження розсіювання фольгою α-частинок. Однак виникла суперечність із законами класичної фізики, згідно з якими, врешті-решт, електрон повинен впасти на ядро атома. Факти показали, що атоми в основному досить стійкі і не зникають, а значить, модель Резерфорда має недоліки. Крім того, теорія Резерфорда не зуміла пояснити лінійчастих спектрів водню.

Фундаментальні відкриття в галузі будови речовини та їх хронологія

1830 – відкриття законів електролізу /М.Фарадей/;
1869 – відкриття періодичного закону /Д.І.Менделєєв/;
1879 – відкриття електрона /В.Крукс/;
1887 – запропонована теорія електролітичної дисоціації /С.Арреніус/;
1895 – відкриття рентгенівського проміння /В.Рентген/;
1896 – відкриття радіоактивності /А.Беккерель/;
1898 – виділення полонію та радію з урану /П'єр і Марія Кюрі/;
1900 – квантова гіпотеза випромінення /М.Планк/;
1903 – пояснення явища радіоактивності /Е.Резерфорд, Ф.Содді/;
1911 – запропонована планетарна теорія будови атомів /Е.Резерфорд/;
1913 – закон радіоактивного зміщення /Ф.Содді, К.Фаянс/;
1919 – розділення ізотопів /Ф.Астон/;
1920 – відкриття протона /Е.Резерфорд/;
1920 – визначення зарядів атомних ядер /Д.Чедвік/;
1932 – відкриття позитрона /К.Андерсон/;
1932 – запропонована протонно-нейтронна теорія будови ядра /Д.Д.Іваненко, Є.М.Гапон/;
1934 – відкриття штучної радіоактивності /Ірен Жоліо-Кюрі, Ф.Жоліо/;
1940 – одержання перших трансуранових елементів /Е.Макміллан, Г.Сіборг/.

3.1.2. Атомні спектри і будова атома водню за теорією Бора.

Було встановлено, що при перебігу електричного заряду в розрідженому газі відбувається випромінювання, дослідження якого за допомогою спектрометра показало, що утворюються чіткі дискретні лінії, які відповідають певній довжині хвилі /рис. 3.2/. Ці лінії назвали лінійчастим спектром.



Червоний Голубий Фіолетовий

Рис. 3.2. Атомний спектр атомарного водню у видимій області

Треба зазначити, що для інших елементів спектри значно складніші. Видима частина спектра атома є досить малою частиною спектра. Весь спектр характеризує хімічний елемент і його природу. Цю загальну властивість елементу досить чітко побачив Н.Бор /1885–1962/ і використав дані квантової механіки про природу світла для пояснення структури атомів. На початку XX ст. Планк та Ейнштейн показали, що енергія світла поширюється квантами

$$E = h\nu, \qquad /3.2/$$

де E – квант енергії світла; h – стала Планка, $h = 6{,}625 \times 10^{-27}$ ерг·с/; ν – частота електромагнітного коливання.

Енергію E несуть частинки світла – фотони, які мають не тільки хвильові, але й корпускулярні властивості, створюють певний тиск /тиск світла/. Опираючись на природу світла, а саме на дуалізм природи світла, Бор запропонував два постулати.

Перший постулат Бора. Якщо електрони рухаються по стаціонарній орбіті, де момент кількості руху є квантований

$$mvr = \frac{h}{2\pi} n \qquad /3.3/$$

числом n, то всупереч уявленням класичної електродинаміки атоми не випромінюють і не поглинають енергії.

Таким чином, можна розв'язати систему двох рівнянь /3.1 та 3.3/ і обчислити радіуси орбіт, по яких рухаються електрони, а також швидкість руху електрона по стаціонарній орбіті:

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{hn}. \qquad /3.4/$$

Другий постулат Бора. При переході електрона з однієї орбіти на іншу, розташовану далі від ядра, поглинається згідно з формулою /3.2/ квант енергії і, навпаки, в момент переходу з дальшої на ближчу стаціонарну орбіту випромінюється квант енергії

$$E_2 - E_1 = h\nu. \qquad /3.5/$$

На основі цих постулатів Бор пояснив стійкість атомів і природу спектрів. І справді, якщо повну енергію E виразити як суму кінетичної енергії $mv^2/2$ і потенціальної при $z = 1$, одержимо

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{r}. \qquad /3.6/$$

але

$$e^2/r = m v^2,$$

значить

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - m v^2 = -\frac{1}{2} m v^2. \qquad /3.7/$$

Використовуючи вирази /3.4/, /3.5/ та /3.7/, Бор одержав формулу

$$\nu = K/c\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \qquad /3.8/$$

де $K = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} = 3{,}29 \cdot 10^{15}$ Гц; $n_1 < n_2$.

Величину K/c називають сталою Рідберга. Обчислення частоти коливань лінійчастих спектрів атома водню за формулою /3.8/ дали чудові збігання з експериментом, результати якого для видимої області спектра водню зображені на рис. 3.2. Теорія Бора передбачила існування інших серій, а саме – в невидимій області спектра. Спектри спостерігаються за допомогою приладу, який називається спектрометром /рис. 3.3/. Водень, що заповнює трубку A, при подачі значної напруги на електроди В і С, випромінює світло. Світло направляється на призму Д, де розкладається, а потім фіксується за допомогою плівки Ф.

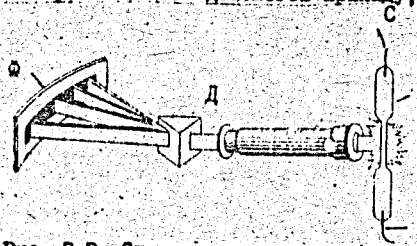


Рис. 3.3. Спектрометр для аналізу газів

із поліпшенням точності спектральної техніки було виявлено в спектрі атома водню додаткові лінії, лінії тонкої структури, які не змогла пояснити теорія Бора.

3.2. Квантова теорія

3.2.1. Хвильові властивості руху електрона. Як уже зазначалось, теорія Бора була неспроможна пояснити лінії тонкої структури спектра. Якщо ж припустити, що електрон поряд із властивостями частинки, яка з величезною швидкістю рухається навколо атома, виявляє також і властивості електромагнітного поля, то це дає підставу твердити про рівність енергій, яка предотавлена рівняннями /2.1/ і /3.2/, а саме

$$mc^2 = h\nu. \qquad /3.9/$$

Частота коливань обернено пропорційна довжині хвилі λ, тобто

$$\nu = \frac{c}{\lambda}. \qquad /3.10/$$

На основі виразів /3.9/ і /3.10/ одержимо

$$\lambda = \frac{h}{mc}. \qquad /3.11/$$

Електрон в атомі рухається зі швидкістю v, а тому формулу /3.3/ напишемо у вигляді

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \qquad /3.12/$$

Отже, електрону з масою m, що рухається зі швидкістю v, відповідає довжина хвилі λ, тобто електрон виявляє хвильові властивості. Ці хвилі називають хвилями Луї де-Бройля, який указав на їх існування. На хвильові властивості електрона вказують явища дифракції й інтерференції електронів, тобто хвилі електронів, як і хвилі світла, долають перешкоду, розсіюючись і посилюючись.

Таким чином, у законах руху електрона виявляється єдність двох якісно відмінних форм існування матерії: речовини і поля.

3.2.2. Хвильова функція. Визначення хвильової функції лежить в основі подальших досліджень хвильового характеру руху матерії. Очевидно, коли електрон виявляє хвильові властивості, то його рух навколо

ядра атома не можна характеризувати орбітою типу орбіти Бора. Тому доцільно характеризувати рух електрона навколо ядра хвильовою функцією, яку можна визначити, розв'язуючи хвильове рівняння Шредінгера

$$K\nabla^2\psi(r)=\Delta E\psi(r), \qquad (3.13)$$

де $K=\frac{h^2}{8\pi^2 m}$; m – маса електрона; ∇^2 – оператор Лапласа, котрий у декартових координатах має вигляд

$$\nabla^2=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right),$$

ΔE – різниця між повною і потенціальною енергією електрона. Борн визначав, що хвильова функція є мірою імовірності події, а не амплітудою функції. Хоча в такій інтерпретації дещо втрачається фізичний зміст функції $\psi(r)$, що характеризує хвильовий рух, проте вона допомагає зрозуміти корпускулярно-хвильовий характер руху електрона. Квадрат функції $\psi^2(r)$ вказує на імовірність знаходження електрона в певному об'ємі навколоядерного простору. Умовно проектуючи рух електрона навколо ядра атома водню за певний проміжок часу на площину, одержимо проекцію електронної хмари (рис. 3.4). Такі електронні хмари називають орбіталями. На рис. 3,4 показана s-орбіталь та її проекція. Оскільки при переході від ψ до ψ^2 форма хвиль змінюється неістотно, то орбіталь еквівалентна імовірній густині електронів. Саме орбіталі огортають ядро атома, утворюючи разом з ядром досить стійкі системи.

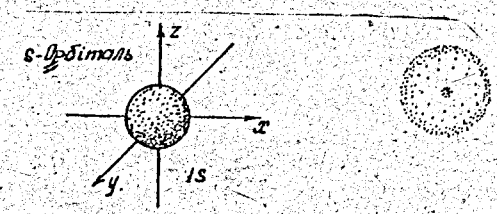


Рис. 3.4. s-Орбіталь та її проекція

Розв'язання рівняння 3.13 дає можливість визначити функцію ψ і знайти радіальний імовірний розподіл електронів (рис. 3.5,а). На цьому рисунку показана імовірність перебування електрона атома водню

або густина електронної хмари залежно від ядерної відстані. Вкажімо, що чим більше значення ψ, тим вища ймовірна густина електронів у просторі $4\pi r^2 \psi^2 \Delta r$, який є сферичним шаром.

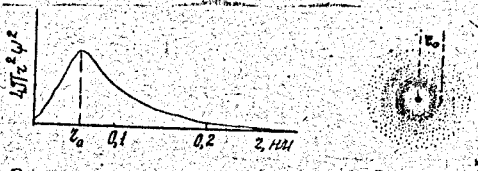


Рис. 3.5. Імовірність радіального розміщення електрона в атомі водню /а/ і поперечний розтин хмари /в/

Виявилось, що максимальна ймовірність перебування електрона на відстані r_0 відповідає борівській орбіті. Це добре видно з рис. 3.5,б.

Максимальна густина електронної хмари відповідає найбільшій імовірності перебування тут електрона. Дірак показав, що функція ψ в загальному вигляді

$$\psi = f(n, \ell, m_\ell, S, x, y, z). \qquad /3.14/$$

Це свідчить про те, що хвильова функція залежить від констант, які називають квантовими числами.

3.2.3. Квантові числа. Розв'язання хвильового рівняння в загальному вигляді дає три квантових числа: n, ℓ, m_ℓ, тобто, квантові числа є результатом досліджень хвильової механіки. До речі, n – головне квантове число, як видно, входить до рівняння /3.8/, доводить його фундаментальність, визначає природу лінійчастих спектрів. Головне квантове число характеризує загальну енергію електронів у енергетичному шарі і набирає значення цілих чисел: 1, 2, 3, 4 і т.д. Для електронів у незбудженому стані головне квантове число змінюється від 1 до 7. Ці числа позначають ще літерами:

1 2 3 4 5 6 7

K L M N O P Q

Якщо $n = 2$, то електрони містяться на другому енергетичному шарі від ядра атома. Збільшення n приводить до зменшення зв'язку електронів з ядром.

Орбітальне квантове число ℓ, або побічне, характеризує момент кількості руху

$$M = h/2\pi\sqrt{\ell(\ell+1)},$$

який визначає форму електронної хмари, тобто об'єм, в якому найімовірніше перебуває електрон.

Орбітальне квантове число на даному енергетичному рівні змінюється від 0 до $n-1$. У зв'язку з цим електрони, що містяться в певному енергетичному шарі, дещо відрізняються між собою енергією. Отже, основною характеристикою стану електрона в атомі є його енергія.

Для орбіталі ℓ прийнято

числові значення: 0 1 2 3 4

літерні позначення: s p d f g

Таким чином, кожний енергетичний шар характеризується орбітальними числами, від яких залежить форма орбіталі електронів, а електрони, які утворюють ці орбіталі, називаються s-, p-, d-, f-електронами. На рис. 3.6 показані форми s-, p-, d-, f-орбіталей.

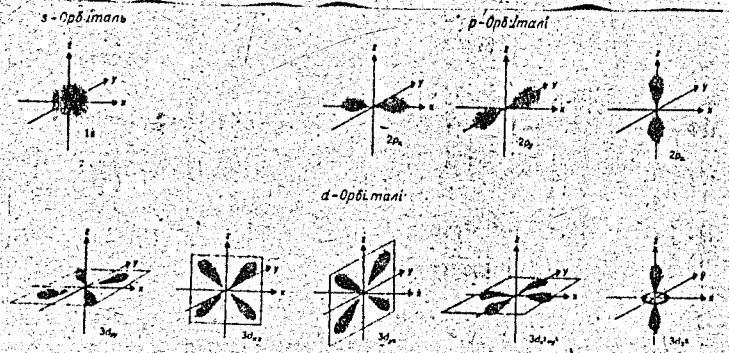


Рис. 3.6. Форми s-, p-, d-орбіталей

s-Орбіталь, як було показано на рис. 3.4, – це електронна хмара атома водню.

У міру збільшення кількості електронів в атомі заповнюються інші орбіталі, які згідно із законами квантової механіки певним чином розташовані у просторі.

На основі розв'язання рівняння Шредінгера доведено, що магнітне квантове число m_ℓ характеризує орієнтацію електронної хмари відносно магнітного моменту /див. рис. 8.6/.

Дослідження властивостей атомів хімічних елементів у магнітному полі показало, що електрони одного й того самого енергетичного шару по-різному взаємодіють з магнітним полем: у магнітних та енергетичних полях спостерігається різне розщеплення атомних спектральних ліній. Це вказує на те, що існують магнітні моменти електронів, на які діють ці поля. Магнітні моменти характеризуються магнітним квантовим числом m_ℓ, яке приймає значення від $-\ell$ до $+\ell$. Отже, число можливих значень магнітних квантових чисел визначається за формулою $m_\ell = 2\ell + 1$. Таким чином, розв'язанням рівняння Шредінгера обґрунтовано фізичний зміст головного квантового числа і розкрито наявність ще двох квантових чисел ℓ і m_ℓ. Однак цих трьох квантових чисел не досить, щоб характеризувати динамічний стан електронів у атомі. Виявилось, що спектри лужних металів мають дублетну структуру, тобто що спектральні лінії роздвоюються.

Ці лінії розміщені близько одна до одної. У 1925 р. Уленбек і Гаудесміт пояснили це явище тим, що електрон ще рухається навколо власної осі, утворюючи магнітний момент кількості руху. Цей магнітний момент кількості руху називають спіном електрона, а число, що його характеризує, спіновим квантовим числом.

Значення спінового моменту кількості руху дорівнює $\pm \frac{1}{2}$ в одиниці $\pm h/2\pi$.

Позитивне й негативне значення спіна обумовлене його напрямком як вектором. Спін електрона, направлений за годинниковою стрілкою, взаємодіючи з орбітальним магнітним моментом електрона, відрізняється енергією від електрона, котрий рухається проти годинникової стрілки, і вектори їх позначають $\uparrow$ або $\downarrow$. Якщо два електрони мають однакові квантові числа n, ℓ, m і різні $m_s = (\pm \frac{1}{2})$, то електрони містяться в одній енергетичній комірці, їх позначають $[\uparrow\downarrow]$, що відповідає умові злиття електромагнітних полів. Такі електрони називають електронами з антипаралельними спінами, і вони є стійкими системами. Безумовно, електронні пари з паралельними спінами є нестійкими. Хоча m_s було введено на основі експериментальних даних, Дірак довів, що це число можна одержати з хвильової механіки, якщо використати теорію відносності для пояснення динаміки електрона в атомі.

Отже, динамічний стан електрона в атомі повністю визначається чотирма квантовими числами: n, ℓ, m_ℓ і m_s, які характеризують його енергетичні властивості. Функція пі /3.14/ при головному квантовому числі n, буде мати $2n^2$ окремих станів

$$\sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} 2(2\ell+1) = 2n^2. \qquad /3.15/.$$

Ця формула враховує спінове квантове число, де зліва і справа результати множаться на два, оскільки спін має два можливих значення.

3.2.4. Розподіл електронів в атомах. Для складних атомів, що мають більше одного електрона, рівняння Шредінгера точно розв'язати поки що неможливо. Для багатоелектронних атомів виконано наближені розрахунки методом самопогодженого поля. В багатоелектронному атомі однозначно проявляються квантові числа і набирають тих числових значень, що й для атома водню.

Таким чином, розподіл електронів у багатоелектронних атомах відбувається згідно з квантовими числами і базується на принципі найменшої енергії та принципі Паулі. Найстійкіший динамічний стан електрона в атомі відповідає мінімуму його енергії. До речі, цей принцип погоджується з класичною фізикою. При ньому використовується правило Клечковського, за яким сума енергії $n + \ell$ повинна бути мінімальною. У 1925 р. швейцарський учений В.Паулі сформулював дуже важливий принцип заборони: в атомі не може бути двох електронів, які характеризувалися б чотирма однаковими квантовими числами, або ж один електрон від іншого має відрізнятися характером руху.

Принцип Паулі дає можливість визначити максимальну кількість електронів у кожному енергетичному шарі та на орбіталях, зокрема, якщо $n = 1$, то $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Оскільки кожний електрон визначається набором квантових чисел /n, ℓ, m_ℓ, m_s/, то маємо для першого електрона: 1/ 1,0,0 + $\frac{1}{2}$ /, для другого - 2/ 1,0,0 - $\frac{1}{2}$ /, тобто ці дві комбінації задовольняють принципу Паулі. Отже максимальна кількість електронів у першому енергетичному шарі - два, що відповідає формулі /3.15/. Електронну формулу записують $1s^2$, енергетична комірка буде заповнена ⊡

При $n = 2$

ℓ		m_ℓ	m_s
0,	S,	0	$\pm\frac{1}{2}$
1	P	-1; 0; +1;	$\pm\frac{1}{2}$

Згідно з принципом Паулі, електрони матимуть такі стани:

1 $(2,0,0,+\frac{1}{2})$, 2 $(2,0,0,-\frac{1}{2})$, 3 $(2,1,-1,+\frac{1}{2})$,

4 $(2,1,-1,-\frac{1}{2})$, 5 $(2,1,0,+\frac{1}{2})$, 6 $(2,1,0,+\frac{1}{2})$,

7 $(2,1,+1,+\frac{1}{2})$, 8 $(2,1,+1,-\frac{1}{2})$.

Отже, розподілено вісім електронів по орбіталях $2s^2 2p^6$, що випливає з формули /3.15/. p-Орбіталі мають три енергетичні комірки ↑↓ ↑↓ ↑↓, де розміщуються шість p-електронів. Якщо проводити аналогічно обчислення далі, то одержимо табл. 3.1 максимального розміщення електронів по енергетичних шарах і орбіталях. З табл. 3.1 видно, що максимальна кількість електронів N на енергетичному рівні визначається: $N = 2n^2$, а загальна електронна формула має вигляд:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \qquad /3.15/$$

З допомогою цієї формули можна записати електронну конфігурацію будь-якого хімічного елементу: водень – $1s^1$; натрій – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ тощо.

Щоб правильно записати електронну формулу, необхідно використати принцип найменшої енергії.

Розподіл електронів в енергетичних комірках визначається правилом Гунда: в даних комірках /орбіталях/, електрони наближаються до такого енергетичного стану, при якому їх сумарний спін максимальний за абсолютною величиною

$$\sum m_s = max.$$

Для електронної формули $1s^2 2s^2 2p^2$ розміщення електронів по енергетичних комірках можна зобразити двояко:

I 1s ↑↓ 2s ↑↓ ↑ | | (2p) II 1s ↑↓ 2s ↑↓ ↑ ↑ (2p)

Як видно, у цих двох випадках розподіл електронів відповідає принципу Паулі, але згідно з правилом Гунда, треба прийняти запис II.

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

або

$$\sum m_s = \left|-\frac{1}{2}\right| + \left|-\frac{1}{2}\right| = 1,$$

бо в запису I

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0.$$

Таблиця 3.1

Розподіл електронів по енергетичних шарах та орбіталях

Головне квантове число n		Орбітальне квантове число ℓ		Магнітне квантове число m_ℓ	Максимальне число електронів на орбіталі $2/2\ell+1/$	Максимальне число електронів на енергетичних шарах $2n^2$	Електронна формула	Розміщення електронів в енергетичних комірках
числове значення	позначення	числове значення	позначення					
I	K	0	s	0	2	2	$1s^2$	↑↓
2	L	0	s	0	2	8	$2s^2$	↑↓
		I	p	-I; 0; +I	6		$2p^6$	↑↓ ↑↓ ↑↓
3	M	0	s	0	2	I8	$3s^2$	↑↓
		I	p	-I; 0; +I	6		$3p^6$	↑↓ ↑↓ ↑↓
		2	d	-2; -I; 0; +I; +2	I0		$3d^{I0}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
4	N	0	s	0	2	32	$4s^2$	↑↓
		I	p	-I; 0; +I	6		$4p^6$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
		2	d	-2; -I; 0; +I; +2	I0		$4d^{I0}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
		3	f	-3; -2; -I; 0; +I; +2; +3	I4		$4f^{I4}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

3.3. Атомні ядра

Щоб грунтовно зрозуміти будову атомів, необхідно добре вивчити глибинну структуру ядра атома, яке є цементуючим началом матерії. Часто стверджують, що хімічні властивості елементів залежать від стану зовнішніх електронів. Це твердження є неправильним і відірваним від єдності системи атома взагалі. Саме ядро керує динамічними властивостями електронів за допомогою енергії. Рух ядра визначається ядерними квантовими числами, спіном ядра, або магнітними моментом ядра, вимірюється величиною $\hbar$ /стала Планка/ і дорівнює $\hbar\sqrt{i(i+1)}$, де i - спінове ядерне квантове число, яке може бути цілим і дробовим. Магнітний момент вимірюється в магнетонах Бора $\mu_б$ (ерг/Тс).

Те, що зовнішній електронний шар саме такий, а не інший, зумовлює ядро, для якого при квантових обчисленнях також враховується. Ядро будь-якого елементу має позитивний заряд, моль речовини містить $6{,}02\cdot10^{23}$ ядер. Діаметр ядра $\sim10^{-13}$ см, звідси один моль ядер речовини дорівнює ~ 20 см^3. Об'єм одного ядра становить близько 10^{-39} см^3. Густина "ядерної речовини" приблизно в 10^{15} разів більша від густини звичайної речовини. В ядерній масі сконцентрована велика кількість електричних зарядів. Мабуть, такі згустки матерії існують у Всесвіті. Тому дослідження ядра - це проблема фундаментальна.

3.3.1. Склад атомних ядер та їх будова. З того часу, коли Резерфорд з допомогою α-частинок показав заряд ядра, дослідження ядер стало фундаментальним напрямком розвитку природничих наук. Утворення різних частинок вказувало, що порушена стійкість ядра, а це дало можливість дослідити його склад. Отже, α-частинка - це результат ядерного процесу. Тепер відомо дуже багато елементарних частинок і найважливіші з них: електрон e^-, позитрон e^+, протон p, нейтрон n, фотон γ, гелієн /α-частинки/, нейтрино ν, мюон μ та ін. Маса електрона становить біля 1/2000 маси атома водню $(1/6{,}02\cdot10^{23})$.

Пошук елементарних частинок триває. Важливе значення має вивчення елементарних частинок на мінімальних відстанях, або в умовах великих енергій, що приводить до анігіляції електрона та позитрона за схемою $e^+ + e^- \rightleftharpoons 2h\nu$.

Це явище має філософське значення, оскільки відбувається утворення фотона, тобто, виявляється взаємний зв'язок корпускул і поля. Треба зазначити, що електрон і позитрон мають однакову масу, але протилежні заряди. Отже, елементарні частинки дають змогу виконати дослідження будови матерії на мікроскопічному рівні.

Дослідження Р.Міллікена у 1916 р. показали, що заряди в атомі завжди кратні певному числу. Це ще раз підтвердило дискретність матерії. Зрозуміло, що кратність зарядів стосується й будови ядра атома. У 1920 р. англійський учений Д.Чедвік довів, що порядковий номер елементів у періодичній системі чисельно дорівнює заряду ядра атома, тобто склад ядра визначає місце кожного елементу в періодичній системі Д.І.Менделеєва.

У 1932 р.вчені Д.Д.Іваненко та Є.М.Гапон /Харків/, а потім німецький учений В.Гейзенберг запропонували протонно-нейтронну теорію будови ядра атома. Згідно з цією теорією ядро найпростішого атома водню складається з однієї елементарної частинки - протона, а ядра інших елементів складаються з двох видів елементарних частинок - протонів та нейтронів. Заряд ядра дорівнює

$$\mathcal{Z}\,\rho = 1{,}603\cdot 10^{-19}\,\mathcal{Z}\,[\text{Кл}],$$

де $\mathcal{Z}$ - порядковий номер елементу в таблиці Д.І.Менделеєва; ρ - заряд протона.

Атомна маса визначається

$$A = \mathcal{Z}(m_p + m_e) + \sum m_n. \qquad /3.16/$$

Маса ядра менша від маси атома на $\mathcal{Z}m_e$, тобто на масу всіх електронів. З іншого боку маса ядра

$$m_я = \mathcal{Z}m_p + \sum n_n - \Delta m, \qquad /3.17/$$

де m_p і m_n - маси протона і нейтрона; Δ_m - дефект маси.

Маса нейтрона близька до маси протона: $m_n = 1{,}00866$, $m_p = 1{,}00728$. Протони і нейтрони з'єднані між собою дуже міцними ядерними силами і утворюють нуклони.

При взаємному перетворенні нуклонів у ядрі відбуваються процеси:

схема І $\quad p \longrightarrow n + \bar{e} + \nu$

схема ІІ $\quad n \longrightarrow p + e + \nu$, $\qquad /3.18/$

в яких утворюються електрони e, позитрони $\bar{e}$ та нейтрино ν.

Маса нейтрино дорівнює 1/1000 маси електрона. За першою схемою протон розпадається на нейтрон, позитрон і нейтрино; за другою схемою нейтрон розпадається на протон, електрон і нейтрино. Все це приводить до зміни кількісного складу ядра: за першою схемою вилі-

тають із ядра позитрон і нейтрино, а тому заряд ядра буде на одиницю меншим, порівняно з початковим зарядом; за другою схемою вилітає електрон і нейтрино, а тому заряд ядра зростає на одиницю. Таким чином, ядра можуть змінюватись, і саме ці процеси призводять до утворення ізотопів, особливо за рахунок нейтронів. Тепер відомо 1600 ядер. Це пояснюється наявністю величезної кількості ізотопів і можливістю їх утворення при порушенні зовнішніми силами стаціонарної динаміки ядер.

Однак у ядрі діють внутрішні, досить міцні, ядерні сили, природа яких ще не з'ясована, адже вони діють на відстані 10^{-13}... ...10^{-14} см, а,значить, їх взаємодія не підлягає закону Кулона. Це, перш за все, електродинамічні сили ядерно-нуклонної взаємодії і взаємодії елементарних частинок.

Про силу сполучення ядерних частинок /нуклонів/ можна довідатись через енергію, яка утворюється за рахунок дефекту маси. Використавши співвідношення /2.1/ і вираз /3.17/, маємо

$$\Delta E = c^2 \left[\left(\sum m_p + \sum m_n \right) - m_я \right] . \qquad /3.19/$$

Якщо маса ядра He_2^4 становить 4,00151 в.о., а сума мас нуклонів дорівнює

$$2 m_p + 2 m_n = 2 \cdot 1{,}00728 + 2 \cdot 1{,}00866 = 4{,}03188$$

Згідно з /3.19/, матимемо:

$$\Delta E = 0{,}03037 (3 \cdot 10^{10})^2 = 2{,}7 \cdot 10^{12} \text{ Дж або } 1{,}7 \cdot 10^{31} \text{ еВ.}$$

Отже, енергія і відповідно сили взаємодії у ядрі атома надзвичайно великі.

Якщо стане можливим синтезувати гелій із нейтронів та протонів, то величезна кількість енергії, яка при цьому виділиться, забезпечить потреби людства в енергії. На жаль, поки що така кількість енергії вилучається тільки під час вибуху водневої бомби.

Отже, стає зрозумілим значення дослідження закономірностей ядерних явищ. Важливо з'ясувати причину особливості реакції поділу ядра, що супроводиться викидом із ядра різних елементарних частинок.

3.3.2. Ізотопи та їх застосування. Значення протонно-нейтронної теорії перш за все полягає в тому, що вона пояснила явище ізотопії. Наприклад, ядра ізотопів хлору Cl_{17}^{35}; Cl_{17}^{37} мають по 17 протонів, які позначаються цифрою внизу, а згідно з /3.16/, перше

ядро має 18, друге – 20 нейтронів, які позначаються цифрою вгорі символа елементу. Ці позначення будемо вживати й далі. Атоми, які мають різну масу, але один і той самий заряд ядра, називаються ізотопами, а саме явище утворення та існування ізотопів – ізотопією.

Наперед треба зазначити, що дробові атомні маси в періодичній системі вказують на існування ізотопів. Відносний склад атомів ізотопів хлору, наприклад, становить 75,53% Cl^{35}_{17}; 24,47% Cl^{37}_{17}, що відповідає дослідним даним, тобто середній атомній масі хлору $Cl^{35,48}_{17}$.

Уперше довів наявність ізотопів елементів у 1913 р. англійський учений Д.Томсон, який винайшов мас-спектрограф для визначення маси окремих атомів. Ф.Астон удосконалив мас-спектрограф, схема якого зображена на рис. 3.7.

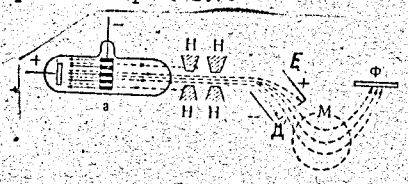


Рис. 3.7. Схема мас-спектрографа

У багатьох випадках мас-спектрографи побудовані так, що в них утворюється анодне проміння, тобто потік позитивно заряджених іонів.

Одержати ці іони можна шляхом бомбардування потоку газу електронами в розрядній трубці а, де катодне проміння /потік електронів/ поширюється до анода, а анодне проміння – до катода, через його канали проникає в закатодний простір. Анодне проміння, швидкість якого можна в закатодному просторі збільшити з допомогою пристрою Н, направляється в електричне Е та магнітне М поля.

У цих полях анодне проміння викривляє певним чином свою траєкторію Д, і відбувається сепарація у вигляді потоків однакових частинок, які реєструються окремо на фотоплатівку Ф, утворюючи мас-спектр.

Спектр, який одержують, дозволяє розрахувати масу ізотопу з точністю до 0,0001 в.о. маси, а також вирахувати процентне співвідношення ізотопів.

У 1919 р. Астон і Демпстер довели універсальність явища ізотопії і дослідили її основні закономірності. Маси окремих ізотопів мають цілі числа. Записують їх так: H^{1}_{1}, H^{2}_{1}, H^{3}_{1}, O^{16}_{8}, O^{17}_{8}, O^{18}_{8}, K^{39}_{19}, K^{40}_{19}, K^{41}_{19}, Ag^{107}_{47} та Ag^{109}_{47}.

Ізотопи елементів при різному складі атомних ядер мають однаковий заряд ядра і однаковий кількісний склад енергетичних рівнів,

а тому проявляють досить близькі хімічні властивості. Але, якщо розглянути ізотопи водню: H_1^1 – протій, H_1^2 – дейтерій, H_1^3 – тритій, то хімічна відмінність уже яскраво виражена, а саме в сполуці D_2O – важкій воді, температура кипіння і замерзання якої становить відповідно 101,4 °С і -3,8 °С. Завдяки різним хімічним властивостям методом електролізу вперше було одержано важку воду. В земній корі найбільш поширені ізотопи з парним зарядом ядра. Спостерігається закономірність, що співвідношення ізотопів у природних елементах завжди однакове. Таким чином, елемент може складатись з одного ізотопу або із суміші багатьох ізотопів. Ізотопи поділяють на дві групи: стабільні ізотопи та радіоактивні ізотопи елементів.

Стабільними ізотопами називаються такі ізотопи, в яких зберігається склад ядра. З допомогою мас-спектрографа доведено, що існує певне числове співвідношення ізотопів, що містяться в елементах, і точно визначено атомну масу цих ізотопів. Таких ізотопів відомо дуже багато.

До стабільних ізотопів можна віднести ще радіоактивні ізотопи, які мають надто великий період життя /порядку 108 років і більше/. Звичайно, що їх поширення в природі практично в сталим протягом довгого періоду часу. Наприклад: U_{92}^{238} ($4{,}56 \cdot 10^9$р), Th_{90}^{232} ($1{,}34 \cdot 10^{10}$р).

Природний розклад цих ізотопів закінчується утворенням стабільних ізотопів свинцю Pb_{82}^{206}, Pb_{82}^{207}, Pb_{82}^{208}.

Отже, відбувається природний процес утворення ізотопів за рахунок руйнування ядер важких елементів, тобто, здійснюється ядерний розклад, природу якого розглянемо в розділі "Ядерні реакції".

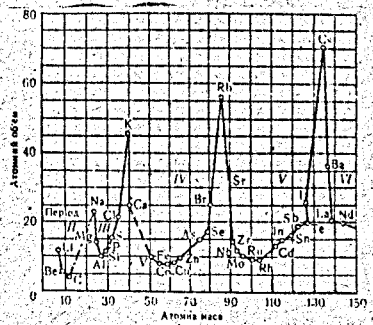
Друга група радіоактивних ізотопів – це ті, які вилучають α-, β-, γ-проміння, але період їх життя порівняно малий, наприклад: Ra_{88}^{226} – період життя 1600 р., Rn_{86}^{222} – 3,85 дня. Особливою рисою ізотопів є те, що їх важко відокремити один від одного. Незважаючи на це, вивчення їх фізико-хімічних властивостей дало змогу одержати окремі ізотопи та їх сполуки, котрі знайшли широке використання для розв'язання науково-технічних проблем. Ізотопи стали неоціненними інформаторами вчених про явища, які відбуваються в рухомій матерії. Ізотопи беруть участь у цих явищах, їх можна виявити в динаміці, а тому їх називають "міченими атомами". За допомогою ізотопів вивчають метали та їх сплави, виявляють дефекти деталей, знос частин машин та механізмів, досліджують будову твердого тіла, контролюють

промислові процеси. Наприклад, можна стежити за станом доменної печі в процесі виплавки металу. При цьому радіоактивні ізотопи розміщують в футерованій стіні домни на критичній відстані. Поява мізерної кількості ізотопів у металі, яку визначають чутливими приладами, вказує на необхідність ремонту доменної печі. Досить широке використання ізотопи мають у сільському господарстві та біології. Метод "мічених атомів", застосований для дослідження обміну речовин у живих організмах, дав ряд цікавих результатів. При проведенні таких досліджень в організм уводять невелику кількість радіоактивних речовин. Розмістивши лічильник, що реєструє радіоактивне випромінювання, в місцях, які цікавлять дослідника, можна з'ясувати, в який орган і з якою швидкістю попадає той чи інший елемент. Саме за допомогою мічених атомів доведено, що при фотосинтезі в листках рослин під дією світла вібувається розклад води, а не вуглекислоти. Одержаний при розкладі води кисень виділяється в атмосферу, а водень відновлює вуглекислоту. Це відкриває шлях до утворення складних органічних речовин. Мічені атоми також дають можливість вивчати технологічні процеси, виявляти оптимальні умови роботи технологічних споруд.

Однак невміле використання ізотопів приводить до забруднення навколишнього середовища і трагічних наслідків. Так, відомий випадок, коли ампула радіоактивного ізотопу попала при будівництві в стіну будинку і викликала смерть людей, які там проживали. Аварія на Чорнобильській атомній електростанції стала причиною забруднення квітучого регіону України, наслідки якого ще довго будуть відчутними для людства. Тому використання ізотопів повинно бути науково обґрунтоване, ретельно досліджене і екологічно безпечне.

3.3.3. Періодичний закон Д.І.Менделєєва і моделі атомів. Ще в студентські роки Д.І.Менделєєв /1834-1907/ зрозумів, що повинно існувати всеосяжне узагальнення, яке виявило б зв'язок атомної маси з властивостями елементів. Підтвердження цієї гіпотези стало метою його життя. Менделєєв вбачав, що реалізувати ідею можна, знаючи суть хімічного елементу, і прийшов до висновку: "Вся суть теоретичного навчання в хімії і лежить в абстрактному понятті елементу". Тому систематично вивчаючи властивості елементів, взаємозв'язок між атомними масами елементів і їх фізико-хімічними властивостями, Менделєєв зустрівся з великими труднощами, які подолав, виправляючи атомні маси багатьох елементів, уточнюючи їх властивості. У 1869 р. вчений сформулював періодичний закон: "Властивості елементів, а отже і власти-

вості утворених ними простих і складних тіл, перебувають у періодичній залежності від їх атомних мас". Періодичність яскраво виявляється на прикладі залежності атомних об'ємів від атомної маси (рис. 3.8).


Атомний об'єм
Атомна маса
Періоди
Li
Na
K
Rb
Cs
Ca
Sr
Ba
Be
Mg
Zn
Cd
Hg
B
Al
In
Tl
C
Si
Ti
Zr
Sn
Pb
N
P
As
Sb
Bi
O
S
Se
Te
F
Cl
Br
I
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Ru
Rh
Pd
Ag
Ce
La
Nd
Pr
Th
U
Au
Pt
Os
Ir
Ta
W
Mo
Nb
V
Cr
Ag
Au
Pt
Os
Ir
Ta
W
Mo
Nb
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Ru
Rh
Pd
Ag
Ce
La
Nd
Pr
Th
U

ціональні властивості хімічних елементів і розмістив їх так, щоб елементи з подібними властивостями різних періодів потрапили в одну групу. Тепер, як видно з підрозд. 3.3.2, така зміна в розміщенні елементів пояснюється явищем ізотопії.

Точний фізичний зміст набирає при цьому заряд ядра атома, який визначає місце хімічного елементу в періодичній системі. Англійський вчений Д.Чедвік на основі розсіяння α-частинок зарядами атомних ядер з великою точністю довів, що заряд ядра атома чисельно дорівнює його порядковому номеру у періодичній системі.

Закон Г.Мозлі, який дає залежність /рис. 3.9/ між довжинами характеристичних рентгенівських хвиль різних елементів і їх порядковими номерами, підтвердив цей висновок

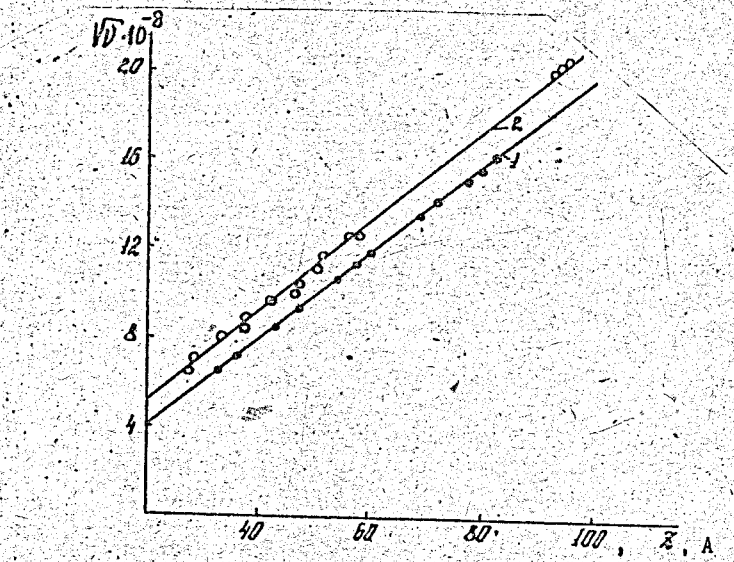


Рис. 3.9. Залежність частоти характеристичного рентгенівського випромінювання від порядкового номера /1/ та атомної маси /2/ елементів періодичної системи

$$\sqrt{\nu} = a + b\bar{z}, \qquad /3.20/$$

де ν – частота коливання характеристичного рентгенівського випромінювання; a, b – константи; $\bar{z}$ – порядковий номер елементу в пе-

періодичній системі. Закон Мозлі формулюється так: корінь квадратний із частоти ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектра прямо пропорціональний порядковому номеру елементу. Отже, порядковий номер, або заряд ядра атома став аргументом властивостей хімічних елементів. Сучасне формулювання періодичного закону таке: властивості елементів та утворених ними сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів атомних ядер.

Дане формулювання дає можливість пояснити зміни, що відбуваються під час ядерних процесів та ін. Заряд ядра дорівнює кількості електронів, що рухаються навколо ядра атома. При цьому їх кількість в енергетичних шарах визначається за формулою: $N = 2n^2$ /див. табл. 3.1/. Заповнення електронами енергетичних шарів відбувається за принципом мінімуму енергії, як це показано на рис. 3.10. Однак

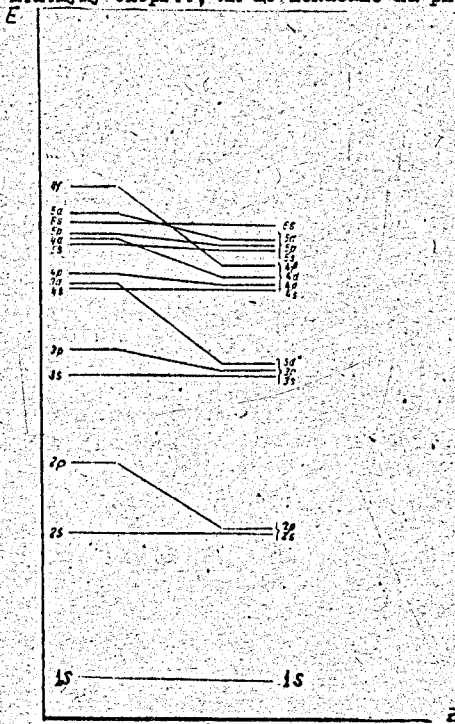
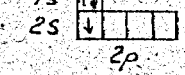


Рис. 3.10. Залежність енергії E електронів s-, p-, d-, f-орбіталей від заряду ядра атома Z

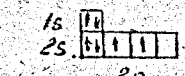
при цьому заповнення електронами орбіталей атомів періодичної системи випереджає формування енергетичних рівнів згідно з $2n^2$. Зображення розміщення електронів за формулою /3.15/ в основному стані називається <u>електронною конфігурацією</u>. До калію йде планомірне заповнення орбіталей згідно з формулою /3.15/.

Так, електронна конфігурація водню ($z = 1$) є $1s^1$, читається "один ес один". Це можна записати у вигляді енергетичної комірки, в якій знаходиться один електрон [↑]. В атомі гелію два електрони ($z = 2$), тому його електронна конфігурація $1s^2$ /читається "один ес два"/, енергетична комірка має вигляд [↑↓]. На цьому закінчується формування першого періоду періодичної системи. Другий період починається з літію ($z = 3$), який має три електрони, один з яких мусить розміститись в другому електронному шарі: $1s^2 2s^1$, а по енергетичних комірках заповнення буде



як це показано в табл. 3.1.

Аналогічно заповнення відбувається і далі. Починаючи з атома вуглецю, електронна конфігурація якого $1s^2 2s^2 2p^2$, набуває чинності правило Гунда. Згідно з цим правилом енергетичні комірки атома вуглецю можна подати так

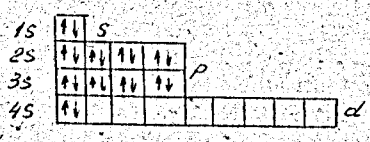


де на 2р-орбіталі розміщено два неспарені електрони. Виходить, що номер періоду періодичної системи чисельно дорівнює головному квантовому числу n і електрони групуються так, що досягають структури інертного газу, наприклад, у другому періоді $Ar\ 1s^2 2s^2 2p^6$. У інертних газів на зовнішньому енергетичному шарі розташована стійка октава електронів $ns^2 np^6$, яка пояснює хімічну стійкість інертних газів.

Починаючи з калію, плановість заповнення порушується: електронна конфігурація для калію ($z = 19$) повинна бути $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ (I), насправді – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ (II), бо згідно з правилом Клечковського для I конфігурації $\sum (n + \ell) = 3 + 2 = 5$, а для II конфігурації $\sum (n + \ell) = 4 + 0 = 4$.

Отже, друга електронна конфігурація погоджується із законом мінімуму енергії та відповідає четвертому періодові періодичної системи елементів, де $n = 4$, тобто порядок заповнення не такий, який можна було очікувати. Ця особливість віддзеркалена на рис. 3.10.

Для кальцію ($z = 20$) електронна конфігурація має вигляд $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 4s^2$, розміщення електронів по енергетичних комірках:



Таким чином, виявляється, що комірка $4s$ більш вигідна в енергетичному відношенні, і вона заповнюється електронами. За цією ознакою часто класифікують елементи в періодичній системі. Якщо забудовується s-орбіталь, елементи називають s-елементами, якщо забудовуються p-, d-, f-орбіталі – відповідно p-, d-, f-елементами /рис. 3.11/.

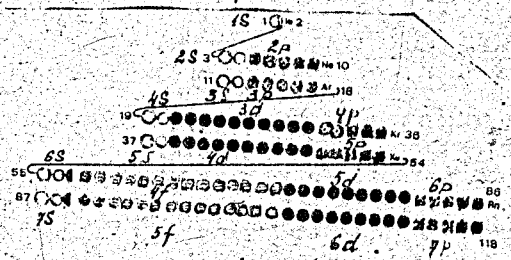


Рис. 3.11. Періодичність s-, p-, d-, f-елементів

Вже починаючи зі скандію ($z = 21$), йде заповнення d-орбіталей, а саме $3d$-орбіталі: Sc. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$. Заповнення $3d$-орбіталі продовжується і закінчується для цинку $3d^{10}$ ($z = 30$). Отже, в четвертому періоді маємо 10 d-елементів, які ще називають перехідними елементами. Взагалі, послідовність заповнення електронних енергетичних шарів і орбіталей в атомі залежно від z показана на рис. 3.10. Як видно з рис. 3.10 та 3.11, є чотири ряди перехідних елементів, в яких заповнюються електронами орбіталі $(n-1)d$, або $3d$; $4d$; $5d$; $6d$-орбіталі.

Другий ряд перехідних елементів починається з ітрію ($Z = 39$) і закінчується кадмієм $4d^{10}5s^2$ ($Z = 48$).

Третій ряд перехідних елементів починається з лантану ($Z = 57$), який має електронну конфігурацію $5d^16s^2$, але наступний церій ($Z = 58$) – перший елемент, в якому йде заповнення f-орбіталі. Згідно з формулою /3.15а/ далі буде 14 f-елементів, які називають лантаноїдами або рідкісноземельними елементами.

Після формування електронних структур f-елементів закінчується формування структур третього ряду d-елементів. Зазначимо, що електронна конфігурація церію повинна бути $4f^15d^16s^2$, але в дійсності електрон $5d^1$ переїжджає на f-орбіталь і конфігурація відповідно буде $4f^26s^2$, тобто спостерігається відставання заповнення електронів на дві орбіталі. Це можна пояснити взаємодією електронів різних орбіталей, енергія яких досить близька /див. рис. 3.10/. Заповнення d-орбіталей і особливо f-орбіталей пояснює причини подібності властивостей хімічних елементів по горизонталі періодичної системи. Схожість особливо яскраво виражена у лантаноїдів та актиноїдів. Це пояснюється тим, що f-орбіталі розміщені по координаті r енергії нижче валентних орбіталей /див. рис. 3.10/. Заповнення орбіталей відбувається в міру зростання порядкового номера елементу, як це і випливає з рис. 3.11, і буде таким:

$$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ 7p.$$

Ця формула відрізняється від формули /3.15/ лише порядком заселення електронів. Всього може бути 118 елементів.

Хімічні властивості f-елементів настільки близькі, що в багатьох випадках їх важко розділити. По вертикалі періодичної системи в усіх групах елементи подібні, що випливає із сучасної моделі будови атомів, наприклад:

$$Li \quad 1s^22s^1$$
$$Na \quad 2s^22p^63s^1$$
$$K \quad 3s^23p^64s^1$$
$$Rb \quad 4s^24p^65s^1$$
$$Cs \quad 5s^25p^66s^1$$

Отже, кожний член групи лужних металів має один s-електрон та ідентичну внутрішню електронну структуру, а тому подібні їх хімічні властивості.

Всі ці приклади яскраво підтверджують, що властивості хімічних елементів визначає електронна структура їх атомів, яка зумовлена динаміком ядра атома, тобто електрони в тім знаряддям, через яке проявляється і властивість ядра в системі атома. Формально стверджуємо, що хімічні властивості визначаються конфігурацією зовнішніх валентних електронів. Дійсно, саме зовнішні електрони віддзеркалюють періодичність властивостей атомів. Це можна чітко показати з допомогою важливої характеристики електронів - потенціалу іонізації. Робота, яка необхідна для того, щоб від нейтрального газоподібного атома елементу в його основному стані повністю відірвати електрон і перетворити його в позитивний іон, називається іонізаційним потенціалом $i = A/e$. Це поняття рівноцінне поняттю енергії іонізації. Якщо атом елементу має більше одного електрона, то можлива ступінчаста іонізація атома, а іонізаційні потенціали відповідно позначають i_1, i_2, i_3 тощо /табл. 3.2/.

Таблиця 3.2

Іонізаційні потенціали елементів (еВ) першого - третього періодів періодичної системи

z	Елемент	i_1	i_2	i_3	i_4
I	*H*	I3,595			
2	*He*	24,580	54,403		
3	*Li*	5,390	75,619	I22,420	
4	*Be*	9,320	I8,206	I53,850	2I7,657
5	*B*	8,296	25,I49	37,920	259,298
6	*C*	II,264	24,376	47,864	64,476
7	*N*	I4,54	29,605	47,426	77,450
8	*O*	I3,6I4	35,I46	54,934	77,394
9	*F*	I7,4I8	34,98	62,646	87,23
I0	*Ne*	2I,559	4I,07	64,00	97,I6
II	*Na*	5,I38	47,29		
I2	*Mg*	7,644	I5,03		
I3	*Al*	5,984	I8,823		
I4	*Si*	8,I49	I6,34		
I5	*P*	I0,55	I9,65		
I6	*S*	I0,397	23,4		
I7	*Cl*	I3,0I	23,80		
I8	*Ar*	I5,755	27,62		

На рис. 3.12 зображена залежність іонізаційних потенціалів атомів від заряду ядра атомів. Як видно з рисунка, виявляється чітка періодичність цієї найважливішої властивості, а саме: властивості атома іонізуватись під впливом зовнішньої енергії. Таким чином, потенціали іонізації є константою, яка характеризує хімічні властивості атомів елементів.

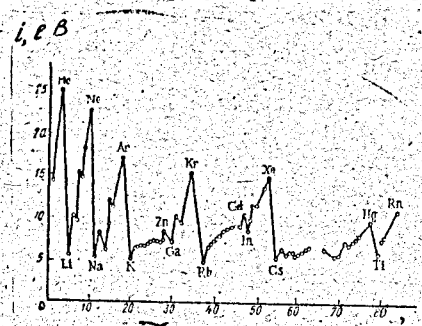


Рис. 3.12. Залежність першого іонізаційного потенціалу від порядкового номера Z елементів

Потенціал іонізації в кожному з періодів зростає зі збільшенням порядкового номера від лужного металу до інертного газу, і найвищі іонізаційні потенціали мають благородні гази, що, природно, характеризує їх інертність.

Отже, періодичний закон дав не тільки класифікацію хімічних елементів на групи, періоди, півперіоди та родини, а й став базою для сучасної теорії будови атомів.

За законом Д.І.Менделєєва було передбачено, а потім штучно синтезовано ряд елементів. Так, у 1936 р. Е.Сегре вперше синтезував з молібдену технецій ($Z = 43$). На основі періодичного закону розкрито суть радіоактивності та ядерних реакцій.

Таким чином, періодичний закон є могутнім інструментом подальших досліджень природи.

3.4. Ядерні реакції

3.4.1. Роль хімії у справі вивчення ядерних реакцій. У 1896 р. французький учений А.Беккерель випадково відкрив, що сполуки урану випромінюють невидиме проміння, яке діє на фотоплатівку, іонізує повітря і вільно проходить через чорний папір.

Явище випромінювання елементом проміння було названо радіоактивністю /від слова *radius* – проміння/.

У 1898 р. П.Кюрі і М.Склодовська-Кюрі хімічними способами переробили тонни руди й виділили з неї два невідомих високорадіоактивних елементи: полоній та радій, а потім з уранової руди було виділено ще радіоактивний актиній.

Німецький хімік О.Ган уперше довів процес розкладу природного урану, який складається з ізотопів: 99,3% U^{238}, 0,7% U^{235}. Саме U^{235} здатний розкладатись тепловими нейтронами. Стало зрозумілим, що поділом ядер урану можна керувати.

Тепер хімічні методи в цій галузі досягли такої досконалості, що з їх допомогою можна проаналізувати кілька міліграм радіоактивної речовини. Важливим аспектом застосування хімії в процесі розділення елементів, наприклад, цирконію та гафнію, які близькі за властивостями і в природі трапляються разом. Гафній є небажаною домішкою до цирконію, бо має здатність сильно поглинати нейтрони, а цирконій, що досить стійкий до корозії, використовують як конструкційний матеріал для ядерних реакторів.

Виключно велике значення мають фізико-хімічні процеси розділення ізотопів дейтерію та водню, урану U^{235} і U^{238}. Процес розділення ізотопів урану базується на швидкості дифузії гексафторидів $U^{235}F_6$ та $U^{238}F_6$, які одержують хімічним шляхом. Якщо суміш двох газів заставити дифундувати /проникати/ крізь пористу перетинку, то продифундує більшою мірою газ, який має меншу молекулярну масу. Коефіцієнт розділення газів

$$\alpha = \sqrt{M_1/M_2},$$

де M_1 і M_2 – молекулярні маси важкого і легкого газів. Звичайно, процес буде відбуватись тим краще, чим більша буде α, а припиняється тоді, коли $\alpha = 1$, тобто умовою розділення ізотопів є $\alpha \neq 1$.

Другим методом розділення ізотопів, наприклад, водню є електроліз звичайної води, в якій співвідношення дейтерію до водню складає близько 1:5500. Забігаючи наперед скажемо, що перенапруга виділення дейтерію більша, ніж водню, тому спочатку йде процес виділення водню, а дейтерій накопичується у вигляді важкої води в електролітичній ванні.

Розділення ізотопів урану та водню створило умови для розвитку атомної енергетики. Галузь хімії, яка вивчає властивості й хімічні перетворення радіоактивних елементів, називається радіохімією. Сучасна радіохімія у своєму арсеналі має багато методів дослідження ізотопів, які забезпечують науково-технічний прогрес.

3.4.2. Природна радіоактивність. У 1903 р. Е.Резерфорд і Ф.Содді запропонували пояснення суті радіоактивності, яке полягає в тому, що радіоактивні елементи самочинно перетворюються в атоми

інших елементів. Отже, природною радіоактивністю називається спонтанний розклад хімічних елементів, наприклад, α-розклад атомів радію

$$Ra_{88}^{226} = Rn_{86}^{222} + He_2^4 + h\nu. \qquad /3.21/$$

Якщо під час розкладу маса радію зміниться на 1 г, то при цьому виділиться величезна кількість енергії, $E = 5{,}6 \cdot 10^{26}$ МеВ. Стало зрозумілим, що цю гігантську енергію можна використати, що послужило поштовхом для небувало інтенсивних досліджень в даній галузі.

Природна радіоактивність – це передусім ядерна реакція, яка відбувається самочинно. Прикладом може служити β-розклад атомів торію

$$Th_{90}^{234} = Ra_{91}^{234} + \bar{e} + h\nu$$

з утворенням β-променів /електронів/. Таким чином, природні ядерні реакції можна поділити на два типи: α- і β-розкладу. В цих процесах вступає в силу закон радіоактивного зміщення, а саме: при α-розкладі порядковий номер елементу в періодичній системі зменшується на дві одиниці, а при β-розкладі – збільшується на одну одиницю, що, звичайно, приводить до утворення нових атомів. Якщо відношення числа нейтронів до числа протонів досить велике, то ядро буде випускати β-частинки. Відповідно до /3.18/ число нейтронів ядра зменшується на 1, а число протонів зростає на 1, що в цілому відповідає закону зміщення.

Другий вид β-розкладу зв'язаний з емісією позитрона, згідно з рівнянням /3.18, схема I/, що вказує на перетворення протона у нейтрон. Третій вид β-розкладу – орбітальний захват, при якому один із електронів /імовірніший захват з К-шару атомної орбіталі/ захоплюється ядром. Взаємодія захопленого електрона з ядром приводить до утворення нейтрона $\bar{e} + p = n$.

При захваті електрона ядром порядковий номер хімічного елементу зменшується. Якщо врахувати всі можливі випадки, стає очевидним, що процес зміщення елементів у періодичній системі досить складний, бо відбувається ще й β^+-розклад, при якому заряд ядра зменшується на одиницю.

Ядро може існувати у двох або більше енергетичних станах. Перехід з одного стану в інший часто супроводиться випроміненням γ-проміння. Якщо α-частинка матиме достатню енергію, щоб подолати

енергетичний бар'єр, E_0 = 8,78 МеВ /рис. 3.13/, то вона звільниться від ядра. Однак α-частинки мають значно меншу енергію - 5,484 МеВ, що, очевидно, обумовлюється станом ядерних енергій, які залежать від r_0. Саме при r_0 можуть включитись сили кулонівської взаємодії /відштовхування/. Цим самим створюються умови вилучення α-частинки.

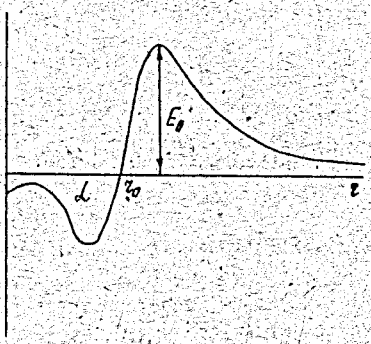


Рис. 3.13. Залежність енергії α-частинки від відстані до центра ядра атома

Кожний раз, коли α-частинка фіксується координатою r_0, існує ймовірність, що вона проникне крізь потенціальний бар'єр. Тут вводиться фактор часу $\frac{v}{2r_0}$, який визначає частоту перебування частинки на поверхні ядра і характеризує α-розклад у часі

$$w = \left(\frac{\bar{v}}{2r_0}\right) T \quad , \qquad /3,22/$$

де w - ймовірність проникнення частинки через бар'єр E_0; $\bar{v}$ - швидкість руху α-частинок до центра і від центра ядра; T - коефіцієнт прозорості бар'єра. Кількісно коефіцієнт прозорості визначається відношенням інтенсивності променя після і до проходження бар'єра. На жаль, такий коефіцієнт можна оцінити лише приблизно.

Таким чином, α-розклад характеризується частотою перебування α-частинок на поверхні ядра, тобто умовно частотою зіткнень α-частинок з ядром. В цілому це приводить до закономірного розкладу важких елементів у часі /рис. 3.14/. Радон утворюється за раху-

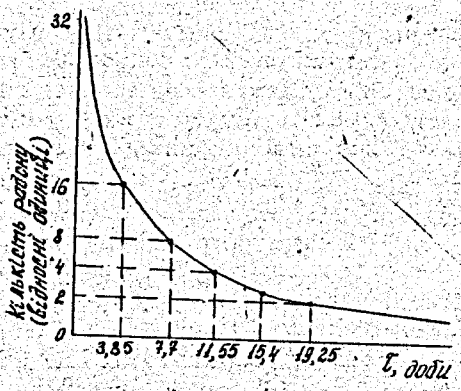


Рис. 3.14. Радіоактивний розклад радону у часі

нок реакції (3.21) і руйнується, перетворюючись у полоній /рис. 3.15/, відповідно зменшується кількість радію. Згідно з законом дірчих мас, можна записати закон радіоактивного перетворення: швидкість ядерної реакції пропорціональна числу атомів N радіоактивного елементу

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N, \qquad /3.23/$$

де λ – константа швидкості ядерної реакції, яка має розмірність c^{-1}. Добуток λN константи швидкості ядерної реакції на кількість радіоактивних атомів є мірою радіоактивності. Після інтегрування рівняння /3.23/ одержимо вираз

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \qquad /3.24/$$

де N_0 – початкова кількість атомів.

Формула /3.24/ виражає закон радіоактивного перетворення і показує, що ймовірність розкладу ядра радіоактивного елементу за проміжок часу не залежить від передісторії самого ядра. Для досить короткого проміжку часу ймовірність розкладу ядра пропорційна Δt

$$w = \lambda \Delta t, \qquad /3.25/$$

що дає право, використавши вираз /3.22/, записати

$$\lambda = \frac{1}{\Delta t}\left(\frac{\bar{v}}{2\tau_0}\right)^7. \qquad /3.26/$$

Це означає, що $\bar{v}^7/\Delta t = const$ може бути критерієм оцінки λ.

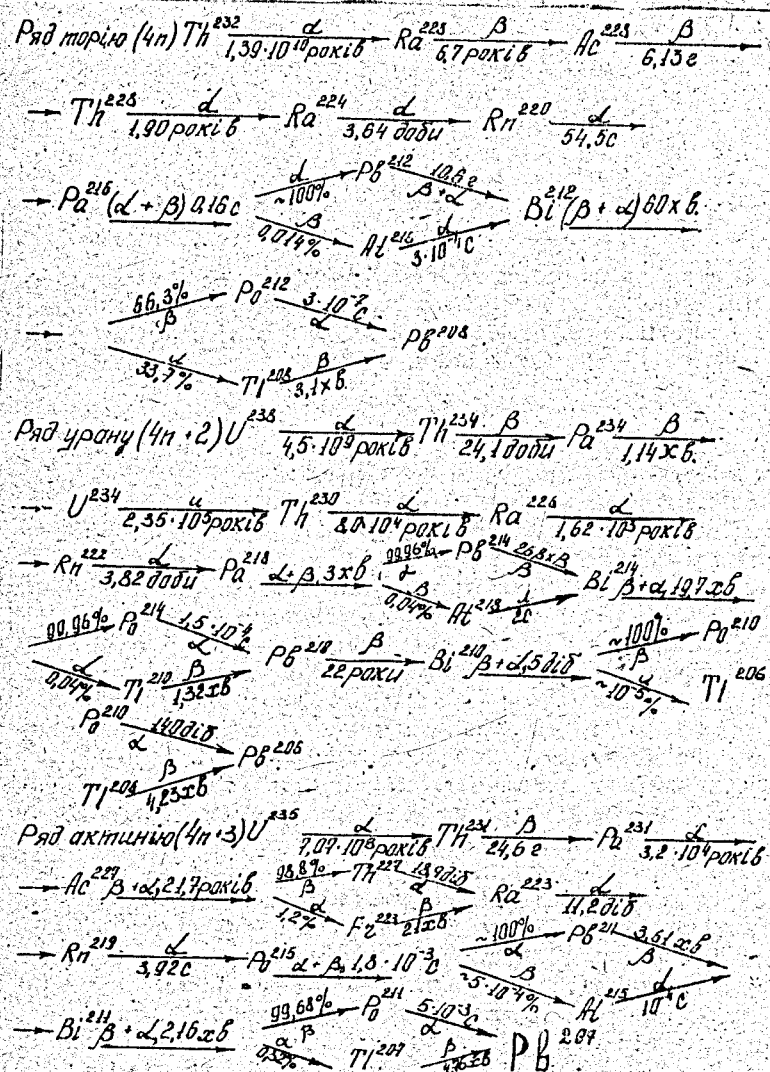


Рис. 3.15. Ряди радіоактивних елементів

Із закону радіоактивного розкладу виходить, що проміжок часу T_0, протягом якого розкладається половина початкової кількості радіоактивного елементу $N = N_0/2$ є періодом радіоактивного напіврозкладу. На основі /3.24/ одержимо

$$T_0 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N},$$

або

$$T_0 = 0{,}693/\lambda. \qquad /3.27/$$

Знаючи λ, досить просто можна обчислити T_0. З її схеми, що зображена на рис. 3.15, видно, що в природі існує три ряди радіоактивних елементів: урану, торію і актинію. Розклад у кожному з рядів відповідає закону зміщення, а масові числа можна виразити відповідно:

$$4n + K,$$

де K приймає значення 0, 1, 2, 3. Це означає, що повинен існувати ще ряд нептунію з масовим числом $4n + 1$, але в природі такі ізотопи не знайдено, можливо вони "вимерли", а ряд елементів, які він складає, одержано штучно. Одержання штучних елементів це - перспективний напрямок сучасної науки. В кожному ряду спостерігається розгалуження. Так, $_{Po}^{216}$ розкладається двома способами, що можливо зв'язано із різним захватом електронів. Відбувається утворення додаткового нейтрона, що поліпшує утворення α-частинок.

Можна використати різні методи для вимірювання радіоактивності. Деякі тверді речовини /сульфіди свинцю, кальцію та деякі органічні речовини/ мають властивість блискати /сцинтилювати/ під впливом удару, наприклад, α-частинок. Класичним лічильником є прилад Гейгера-Мюллера /рис. 3.16/. Лічильник складається з циліндричної камери 1, яка служить катодом. По осі камери розміщено дротяний анод 2. Камера має вікно 3, крізь яке проникає радіоактивне проміння, і заповнена газами /80 мм рт.ст. аргону і 20 мм рт.ст. парів спирту/. Між електродами створюється за допомогою джерела електричного струму 4 і опору R досить велика напруга до 1000 В. Кожний вид проміння (α, β) викликає іонізацію газу. Початкова кількість іонів швидко збільшується під дією електричного поля високої напруги, що приводить до розряду конденсатора C. Розряд реєструється приладом 5. Чим вища радіація, тим більша кількість розрядів. Одиницею радіоактивності є кюрі або резерфорд. Кюрі відповідає розкладу $3{,}7 \cdot 10^{10}$ ядер в 1 с,

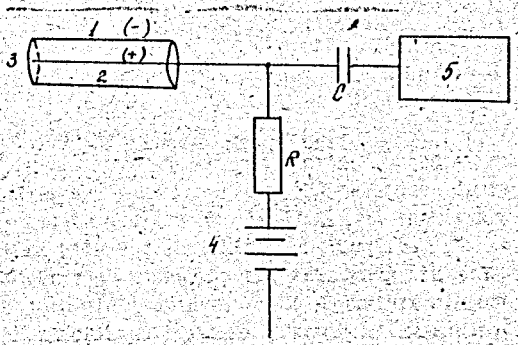


Рис. 3.16. Схема лічильника Гейгера – Мюллера

а резерфорд – 10^6 ядер в І с. У зв'язку з забрудненням навколишнього середовища радіоактивними елементами вимірювання радіоактивності у повсякденному житті людини має принципове значення.

3.4.3. Штучна радіоактивність. Протягом багатьох років виконано чимало досліджень, в яких вивчали процес бомбардування елементів елементарними частинками. Ці частинки часто називають снарядами. В першу чергу до них відносять: протон p, нейтрон n, дейтрон d, α-частинку і фотон γ, які можуть взаємодіяти з ядром атома на відстані 10^{-13} см, де починають свою дію ядерні сили. Якщо частинка має позитивний заряд (α, p), виникає сильне кулонівське відштовхування, й вона повинна долати енергетичний бар'єр при своєму русі в напрямку, зворотному координаті z, /див. рис. 3.13/.

Щоб подолати бар'єр, необхідні, як згадувалось вище, частинки високих енергій, які можна одержати в циклотроні, де елементарні частинки прискорюються за допомогою направленої дії електромагнітного поля. Відомо, що бомбардування протонами високої енергії атомів Al^{27}_{13} приводить до утворення Mg^{24}_{12}. Ця ядерна реакція виражається рівнянням

$$Al^{27}_{13} + H^1_1 = Mg^{24}_{12} + He^4_2,$$

яке можна записати в скороченому вигляді

$$Al^{27}_{13}(p,\alpha)Mg^{24}_{12}$$

7*

або в загальній формі

$$x(a,b)\,y,$$

де показано, що при взаємодії частинки a з ядром x утворюються частинка b і ядро y.

Отже, ядерною реакцією називають процес сильної взаємодії атомного ядра з елементарними частинками, що приводить до утворення нових ядер. Тепер відомо приблизно 1600 ядер, а передбачається утворення та існування величезної їх кількості. Як правило, кількість ядер зростає зі збільшенням Z /рис. 3.17/. Ядерні реакції, як і хімічні, супроводяться як виділенням, так і поглинанням енергії. Визначається це дефектом мас між хімічними елементами до і після ядерної реакції. Якщо сума мас утворених ядер менше суми мас початкових ядер, то ядерна реакція перебігає з виділенням енергії; якщо навпаки – з поглинанням енергії.

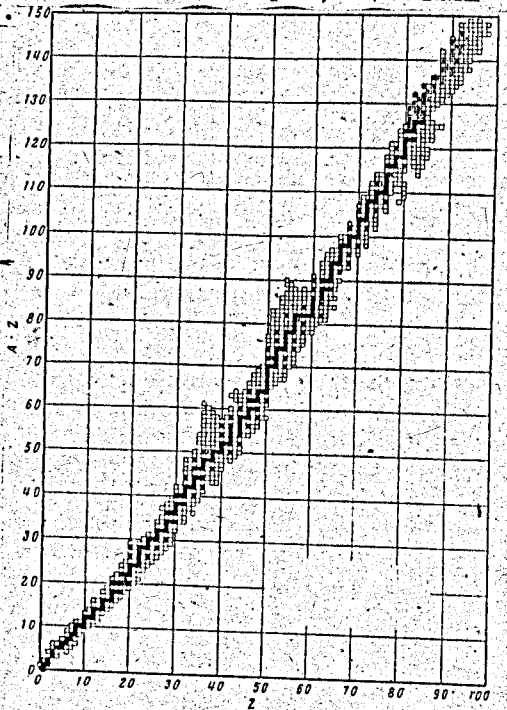


Рис. 3.17. Залежність кількості нейтронів від числа протонів: ■ стабільні ядра; ▣ ядра природної та □ штучної радіоактивності

А.Лейпуноький, бомбардуючи ядро літію протонами, зовсім зруйнував його

$$Li_3^7 + H_1^1 = 2He_2^4, \quad \text{чи} \quad Li_3^7(P,\alpha)He_2^4 \qquad /3.28/$$

Однак здійснення цієї реакції приписують Кокрофту та Уолтону. В міру розвитку техніки одержання частинок високих енергій число ядерних перетворень, проведених штучним шляхом, збільшувалося, в тому числі й за рахунок захвату α-частинок, наприклад:

$$Al_{13}^{27}(\alpha,n)P_{15}^{30},$$

$$B_5^{10}(\alpha,n), N_7^{13}. \qquad /3.29/$$

У результаті цих реакцій утворюються радіоактивні ізотопи P_{15}^{30}, N_7^{13}. Радіоактивність, яку виявляють штучні ізотопи елементів, називається штучною радіоактивністю. Нейтрони, які при цьому одержуються, можуть бути ініціаторами інших ядерних реакцій.

Особливе значення мали, як було відзначено в підрозд. 3.3.3, синтези технецію шляхом бомбардування молібдену дейтронами

$$Mo_{42}^{98}(H_1^2,n)Tc_{43}^{99},$$

а також отримання трансуранових елементів, наприклад, нептунію $U_{92}^{238}(n,e)N_{93}^{239}$ та ін. Зрозуміло, що нейтронами краще ініціювати ядерну реакцію, бо вони не мають заряду, тобто при наближенні їх до ядра не виникатимуть кулонівські сили відштовхування. У зв'язку з цим нейтрони, маючи незначну енергію, можуть проникати в ядро, і викликати цим самим ядерну реакцію.

У таких реакціях особливе значення має поперечний перетин захвату нейтронів, який є мірою взаємодії потоку нейтронів з ядром. По суті, це ефективний перетин ядер; що визначається в барнах /1 барн = 10^{-24} см^2/. Перетин ядра залежить від енергії нейтронів.

Як правило, поперечний перетин захвату збільшується при зменшенні енергії нейтронів. Захват нейтрона ядром приводить до його збудження, а потім до поділу. Якщо кількість нейтронів під час ядерних реакцій збільшується, виникає ланцюгова реакція /рис. 3.18/. При поділі кожного атома урану U_{92}^{235} відбувається вилучення ядром 2-3 повільних нейтронів, які бомбардують інші ядра атомів урану, викликаючи їх поділ і утворення нових нейтронів. Виникає розгалужена ланцюгова

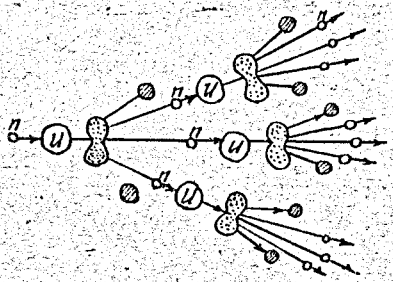


Рис. 3.18. Розгалуження ланцюгової реакції

реакція, що відбувається в одну мільйонну долю секунди. При цьому, за рахунок розриву ядерних зв'язків вилучається гігантська кількість енергії, яку можна обчислити, використавши рівняння /2.1/.

Одна частина нейтронів, які виділяються ядром урану, після зменшення їх швидкості йде на підтримання ядерної реакції розкладу U_{92}^{235}. Друга частина поглинається ядрами U_{92}^{238}, які перетворюються в ядра плутонію Pu_{94}^{239}. Розділення ізотопів U_{92}^{235} і U_{92}^{238} необхідно для того, щоб забезпечити умови перебігу ядерної реакції, хоч і плутоній в міру його накопичення бере участь у ланцюговій ядерній реакції. Для забезпечення умов протікання ядерних реакцій вже у 1942 р. під керівництвом Фермі був побудований перший ядерний реактор. Швидкість ядерної реакції в реакторі регулювалася з допомогою повільних нейтронів. Якщо в середньому тільки один нейтрон захоплюється ядром U_{92}^{235}, то створюються умови для поступового звільнення ядерної енергії. Частина нейтронів витрачається при захваті їх іншими речовинами та корпусом реактора. Оскільки ефективний переріз поділу U_{92}^{235} є великим для повільних нейтронів, то рух їх сповільнюють графітом або важкою водою, що створює умови для нормального перебігу ядерної реакції. Однак при цьому утвориться величезна кількість радіоактивних речовин, зберігання яких тепер стало надзвичайно важливою проблемою.

Під час ядерних реакцій, викликаних нейтронами, утворюються також радіоактивні елементи, наприклад, $N_7^{14}(n,p)C_6^{14}$ /3.30/.

Аналогічна реакція постійно відбувається в атмосфері при дії на CO_2 нейтронів, що утворюються під впливом космічних променів. Утворений вуглець C_6^{14} – радіоактивний $C_6^{14} = N_7^{17} + \beta$, період напіврозкладу його становить 5730 років. Його можна використати як мічений атом, наприклад, при дослідженні фотосинтезу, визначенні моменту смерті живого організму, оскільки після смерті радіоактивний вуглець, нагромаджений живим організмом, буде розкладатись за законом /3.24/.

По суті реакція /3.30/ є природною, але важливість її полягає в тому, що швидкістю цієї реакції можна керувати. В результаті штучно одержують радіоактивний ізотоп C_6^{14}.

Отже, штучна радіоактивність – це розклад штучних радіоактивних ізотопів, наприклад, $P_{15}^{30} = \ell + Si_{14}^{30}$; $N_7^{13} = \ell + C_6^{13}$.

Штучна радіоактивність відрізняється від природної рядом особливостей. Як видно з попередніх реакцій, ці процеси досить різноманітні; розклад може відбуватися за рахунок випромінення β^- та β^+-частинок, інколи – за рахунок γ- і α-частинок. Слід зазначити, що ядерні реакції часто приводять до утворення ізобарів. Ізобарами називають два різних елементи, які мають ядра з однаковими масовими числами. Тому до ізобарів відносять P_{15}^{31} і Si_{14}^{31}, Ar_{18}^{40}, K_{19}^{40} та ін. Природна і штучна радіоактивність мають спільну рису – видучати проміння, яке викликає різні процеси в зовнішньому середовищі.

3.4.4. Радіаційна хімія. Експериментально встановлено, що різноманітні випромінювання – фотони, рентгенівське, γ-, α-проміння, електрони, протони та нейтрони, які направлені в зовнішнє середовище або на певний об'єкт, викликають хімічні реакції.

Хімічна зміна речовин відбувається у випадку, коли енергія випромінення буде більша, ніж енергія хімічного зв'язку. Дослідження штучної та природної радіоактивності забезпечило створення потужних джерел випромінення (табл. 3.3, де для порівняння дана активність природного радію).

Найпотужнішим джерелом α-, γ-проміння та нейтронів є ядерний реактор. Причому, тут можна використати потік швидких протонів, які ефективно викликають хімічні зміни.

Усі ці джерела радіоактивного випромінювання почали використовувати для ініціювання хімічних реакцій. Це привело до виникнення нової галузі хімії, яка дістала назву радіаційна хімія. Отже, радіаційна хімія вивчає хімічні зміни і процеси, які відбуваються під впливом радіоактивного випромінювання.

Радіоактивні джерела

Таблиця 3.3

Опромінюваний матеріал	Продукт	Види розкладу та енергія, МеВ	Період напівроскладу, роки	Питома активність джерела випромінювання, Ки/г
Природний радій	Радій та його похідні	α; 5 γ; 0,2	1590	I
Кобальт	Co^{60}	γ; I,3	5,2	>I0
U^{235}	Продукти поділу: Cs^{137} Ba^{137} Sr^{90}	β I,I8 γ 0,6 β 0,5	30 28	60 64
U^{238}	Pu^{239} Am^{241}	α; 5,I α; 5,5	24300 470	0,07 3,8
Bi	Po^{210}	α; 5	I38 днів	4700

Якщо α-частинка має велику енергію, то вона, проходячи крізь речовину, взаємодіє з електронами хімічного зв'язку речовини. Часто це приводить до розпарування та захвату електронів і утворення іонів або радикалів, які самі по собі є ініціаторами хімічних реакцій, тобто іонізуюче випромінювання взаємодіє з електронною структурою середовища. Ця взаємодія залежить від енергії та маси іонізуючого випромінювання. Так, якщо дві частинки мають однакову енергію, але різну масу, то звичайно важча частинка має меншу швидкість і більшою мірою втрачає енергію. Завдяки цьому щільність іонів на шляху α-частинок буде в декілька тисяч разів більшою, ніж на шляху руху електрона. Тому в радіаційній хімії переважно використовують γ-промені, які не викликають кулонівської взаємодії, але при взаємодії з електронними орбітами також здатні передавати частину своєї енергії. Якщо електрони дістали достатню кількість енергії, вони вилітають з атомів, які перетворюються в іони. Електрони передають свою енергію іншим молекулам і збуджують їх.

Процес іонізації і збудження можна зобразити схемою

$$M + E \longrightarrow M^+ + \bar{e},$$
$$M + E \longrightarrow M^*,$$

де M^+ – молекулярний іон; E – енергія випромінювання; M^* – збуджена молекула.

Вік життя цих частинок досить малий, але достатній, щоб викликати хімічні реакції, механізм яких можна розглянути на прикладі молекули метану:

$$CH_4 + E \longrightarrow CH_4^+ + \bar{e},$$
$$CH_4^+ \longrightarrow CH_3^\cdot + H^+.$$

Під дією випромінювання метан перетворюється в іон CH_4^+, який розкладається з утворення радикала $CH_3^\cdot$ та іона H^+. Подальший розвиток процесу може відбуватися по-різному. Молекулярні іони, взаємодіючи з нейтральними молекулами, приведуть до утворення нових молекулярних іонів і молекул

$$CH_4 + CH_4^+ = C_2H_6^+ + H_2,$$

а електрони захоплюватимуться молекулами та іонами, утворюючи збуджені молекули або радикали:

$$CH_4^+ + \bar{e} = CH_4^*,$$
$$C_2H_6^+ + \bar{e} = C_2H_6^*,$$
$$CH_3^+ + \bar{e} = CH_3^\cdot.$$

Радикали $CH_3^{\cdot}$, рекомбінуючи, утворюють етан

$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} = C_2H_6 .$$

Імовірно, що при цих механізмах утворюється вихідна речовина із народжених радикалів

$$CH_3^{\cdot} + H^{\cdot} = CH_4 .$$

При такій ситуації ефективність радіоактивного випромінення зменшується. В одних випадках це – корисно, в інших – ні. Наприклад, народжування радикалів за рахунок випромінення приводить до збільшення швидкості реакції полімеризації негранічних вуглеводнів. Причому, полімеризацію можна вести із заданою швидкістю, що позитивно впливає на фізико-хімічні властивості полімеру.

У біологічних об'єктах утворення радикалів та збуджених молекул пагубно впливає на їх фізіологічні функції, тому процес відновлення попереднього стану речовин має життєве значення. Випромінювання дуже сильно впливає на нуклеїнові кислоти, що кодують спадковість, де, перш за все руйнуються водневі зв'язки між окремими частинами молекули. Відновлюються ці зв'язки надзвичайно важко, що в цілому призводить до променевої хвороби. Живі тканини більш чутливі до радіації внаслідок того, що молекули води також розпадаються на радикали

$$H_2O + E = H^{\cdot} + OH^{\cdot},$$

які є ініціаторами інших хімічних перетворень, наприклад:

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} = H_2,$$

$$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} = H_2O + \frac{1}{2} O_2.$$

У реакторі, призначеному для використання водних розчинів, потужністю 1000 кВт, утворюється 0,28 $м^3$ водню за хвилину. Саме тому при роботі в форсованому режимі та ще під впливом гарячого цирконію на четвертому блоці Чорнобильської АЕС утворилась велика кількість водню, яка призвела до аварії.

Для вимірювання радіоактивності використовують також хімічні дозиметри. Найпростіший дозиметр складається з невеликої ємкості, яка заповнена 0,001 н. розчинами $FeSO_4$ і $NaCl$ та 0,8 н. розчином сірчаної кислоти. Розчин насичується повітрям, що виконує функції окислювача. Дозиметр піддається дії радіоактивного випромінення, що спричиняє утворення в розчині іонів Fe^{+3}, концентрація яких пропорціональна кількості випромінювання. Так, при поглинанні 100 еВ іонізуючого випромінювання утворюється 15,6 ($\pm$0,3) моль іонів Fe^{+3}.

Як видно, цей метод базується на радіохімічній реакції і є досить точним і недорогим.

3.4.5. Радіоактивні відходи та збереження навколишнього середовища. Ядерні реактори, в яких процес поділу урану відбувається згідно зі схемою /рис. 3.18/, є основними джерелами радіоактивності.

Сьогодні на Землі діє 434 атомних електростанції, де використовують реактори різного типу. Тільки в США АЕС нараховується 110, у Франції – 55, СРСР – 53 та Англії – 40. З кожним роком атомних електростанцій буде все більше, бо саме ядерним паливом і, звичайно, термоядерним, можна забезпечити потреби людства в енергії. Тепер будуються нові реактори: у Японії – 13, Індії – 7, США – 5 та в інших країнах.

У міру роботи реактора в сфері ядерної реакції накопичуються різні радіоактивні речовини, які вже не здатні до потужного поділу, а тому їх необхідно вилучати з реактора. Після зупинення реактора радіоактивність ізотопів швидко падає, "згасає", однак залишаються довгоживучі ізотопи, які є шкідливими і являють собою радіологічну загрозу.

Так, навіть дослідницький реактор потужністю 10 МВт на урані, може викинути за рік близько 10^6 Ки α-і β-активних продуктів поділу, що мають значний період життя. Крім того, утворюється більше 200 Ки α-активного плутонію Pu^{239}, який впливає на кістковий мозок. Виникає радіологічна загроза здоров'ю людей через те, що біологічні зміни в людському організмі, викликані хімічними реакціями, шкідливо впливають на фізіологічні функції.

Безумовно, біологічна дія залежить від дози й віку людини, адже в організмі відбувається зворотний процес радіолізу, наприклад,

$$H^{\cdot} + OH^{\cdot} = H_2O.$$

Якщо процес випромінювання не переважає швидкості радіолізу, то організм переносить таку радіацію. Тому допустима норма радіації для дорослого організму γ-промінням становить 0,1 Р за тиждень. Людина протягом 60 років може одержати 200 Р, а коли цю дозу вона одержить за короткий період часу, це призведе до смерті.

Розрізняють два типи радіологічної небезпеки. Першим типом небезпеки є випадки, коли радіоактивні речовини діють зовні. При цьому діють лише ті джерела випромінення, які проникають крізь тканини організму. Це перш за все γ-промінння, нейтрони та β-частинки від радіоактивних матеріалів. До речі, α-частинки майже не проникають, а тому вони безпечні при дії зовні на організм.

Другим типом небезпеки в випадки, коли радіоактивні речовини попадають у внутрішні органи організму. В такому разі небезпечними є α - і β-випромінення і методи боротьби з променевою хворобою значно складніші. Може скластись ситуація, коли ці два типи небезпеки діють одноразово. Взагалі, методи боротьби з радіологічною небезпекою залежать від багатьох обставин. Перш за все вони визначаються джерелами забруднення.

Найбільш довгоживучими і небезпечними є ізотопи Sr^{90}, Cs^{137} та J^{131}, які становлять біологічну небезпеку при безперервному опроміненні ними людського організму /табл. 3.4/. Як видно, радіоактивні речовини, попадаючи в організм, розподіляються в певних органах, викликаючи там хімічні зміни. Тому важливим є не допустити потрапляння в навколишнє середовище ізотопів Sr^{90} і Cs^{137}. Останній порівняно швидко перетворюється в Ba^{137}, вилучаючи β-частинки. Оскільки випромінювання цих ізотопів має високу біологічну активність, то відокремлення їх хімічними методами дає можливість зменшити радіаційну безпеку. На рис. 3.19 показано зменшення біологічної безпеки продуктів ядерних реакцій після повного відокремлення стронцію і цезію. Як видно з рисунка, після 20-річного зберігання при вилученні Cs і Sr радіоактивність інших ізотопів різко зменшується, тому після Чорнобильської аварії радіоактивна ситуація в основному визначається наявністю Cs^{137} та Sr^{90}. Цими та іншими ізотопами тепер забруднено 28 тис. км^2, де рівень радіації становить 1 Ки/км^2. З часом виявляються все нові факти згубної дії радіоактивності. Тому наша країна звернулась до світової громадськості з пропозицією відкрити в районі Чорнобиля Міжнародний науково-дослідний центр по дослідженню наслідків аварії.

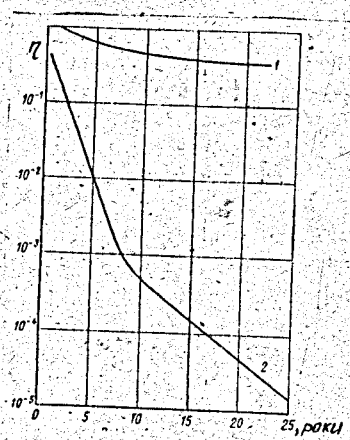


Рис. 3.19. Зменшення відносної активності (η) β-розкладу в часі: 1 – загальна радіоактивність продуктів ядерних реакцій; 2 – радіоактивність продуктів після вилучення стронцію та цезію

Таблиця 3.4

Максимально допустимі дози радіонуклідів у воді, повітрі та в органах людини

Ізотоп	Випромінювання	Органи	Максимальний вміст ізотопів у тілі		Максимальна концентрація, μ Ки/л	
			μ Ки	μ г	у воді	у повітрі
C^{14}	β	Жирові тканини	260	800	3	10^{-2}
Na^{24}	β, γ	Загальне	15	$8 \cdot 10^{-6}$	8	$2 \cdot 10^{-3}$
Sr^{90}	β	Кістки	1		$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$
J^{131}	β, γ	Щитовидна залоза	0,6	10^{-2}	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Cs^{137}	β, γ	М'язи	98	15	2	$2 \cdot 10^{-4}$
Сумім	β, γ	–	–	–	10^{-4}	10^{-6}
продуктів	α, γ	Селезінка	0,04	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-7}$
поділу	α, γ	Кістки	0,04	4	0,15	$3 \cdot 10^{-8}$
	α, γ	"	0,04	0,5	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-9}$
	α, γ	"	0,05	$2 \cdot 10^{-2}$	0,2	$4 \cdot 10^{-8}$

В цих дослідженнях в першу чергу повинні брати участь країни, які мають власні атомні електростанції. Вже тепер зрозуміло, що нові атомні електростанції слід проектувати менш потужними, а реактори більш надійними.

Відходи радіоактивного палива необхідно видаляти /наприклад, стронцій та цезій/ і зберігати в місцях, де вони не можуть завдати шкоди навколишньому середовищу. Це змушує шукати різні варіанти розв'язання проблеми відходів. Один із них – вибір сховища. Це можуть бути глиняні пласти, які розташовані глибоко в землі й далеко від об'єктів людської діяльності, або місця вічної мерзлоти. Таким чином, проблема охорони природи та середовища проживання людини стала в центрі уваги сучасної наукової думки.

Глобальною проблемою при подоланні енергетичної кризи є розробка умов керованого термоядерного синтезу. Суть термоядерної реакції полягає в процесі утворення елементів з ізотопів водню H_1^2, H_1^3, протонів та інших частинок, наприклад:

$$H_1^2 + H_1^3 = He_2^4 + n_0^1 + 4.4,18 \cdot 10^8 \text{ кДж/моль}.$$

Передусім, для початку реакції необхідна досить висока температура. Однак цю реакцію можна здійснити й при більш низьких температурах мюонами μ^-, що мають заряд електрона, а масу в 2067 раз більшу, ніж маса електрона. μ^--частинка, яка проникає між ядра, утворює "місток", через який зливаються ядра ізотопів водню. При цьому виділяється один нейтрон і велика кількість енергії. Без участі μ^- реакція може початись лише при температурах порядку кількох мільйонів градусів, тобто в середовищі високотемпературної плазми. Однак такі умови ще не створені. Вчені всього світу продовжують працювати над розв'язанням проблеми термоядерного синтезу, адже це дало б змогу значною мірою ліквідувати загрозу забруднення атмосфери, отруєння землі, морів та океанів.

3.5. Будова молекул

3.5.1. Молекули. Валентність та хімічний зв'язок. Молекула – це найменша частинка складної речовини, яка зберігає її властивості. Утворення молекул з атомів відбувається за рахунок виникнення хімічних зв'язків між атомами. Значить, у молекулі діють сили притягання, які утримують атоми разом. Постають запитання: Яка природа сил між атомами, що входять до складу молекули? Який механізм утворення сил, що зумовлюють стабільне існування такої мікросистеми як молекула?

У 1807 р. англійський учений Г.Деві висловив гіпотезу про електричну природу хімічного зв'язку в молекулі. Такої точки зору дотримувався Я.Берцеліус.

Усередині XIX ст. було введено поняття про валентність, яке широко почали використовувати для пояснення будови молекул. На основі валентності випливав факт існування хімічного зв'язку в молекулах, тобто валентність стала найважливішим поняттям у хімії. Валентність – це властивість атомів сполучатись із певною кількістю інших атомів.

Хімічний зв'язок – це сили, які виникають між атомами в молекулі, як правило, він визначається валентністю. Від природи таких сил залежить будова молекул. У 1961 р. О.М.Бутлеров дав чітку характеристику будови молекул. Він показав, що структура молекули зумовлює її природу. Теорія О.М.Бутлерова досить ефективно вплинула на розвиток наукових досліджень будови молекул.

У 1887 р. С.Арреніус довів існування іонів у розчині. Л.В.Писаржевський, професор Катеринославського гірничого інституту, в 1914 р. показав, що багато хімічних реакцій супроводяться переміщенням електронів від атома до атома. Згідно з цими даними і будовою атомів було запропоновано ряд теорій хімічного зв'язку. Стало зрозумілим, що реакційна здатність хімічних сполук визначається природою хімічних зв'язків, а суть хімічних реакцій – це процес зміни хімічних зв'язків. Тому вивчення природи хімічних зв'язків стає фундаментальною проблемою сучасного природознавства взагалі й хімії зокрема.

У 1916 р. американський учений Г.Н.Льюїс на основі теорії Бора про будову атомів пропонує теорію виникнення ковалентного хімічного зв'язку, а в 1919 р. німецький учений В.Коссель вказує на існування іонного хімічного зв'язку.

За допомогою атомних моделей стало можливим пояснити й передбачити утворення хімічних зв'язків. Саме причиною утворення хімічного зв'язку є взаємодія електронів зовнішніх електронних орбіталей. Ці електрони дістали назву валентних електронів, а орбіталі, на яких перебувають електрони, – валентних орбіталей. Хоча внутрішні електрони не беруть безпосередньої участі в утворенні хімічних зв'язків, вони впливають на міцність і характер хімічного зв'язку. Зв'язок між атомами виникає тому, що енергія двох атомів, зв'язаних між собою хімічним зв'язком, менша ніж енергія кожного з цих атомів зокрема. Це значить, що при утворенні зв'язку відбувається зниження електронної

енергії порівняно з сумою потенціальної і кінетичної енергій взаємодіючих атомів.

Оцінити зміну енергії електрона в атомі можна за рівнянням Е.Шредінгера /3.11/, яке дозволяє розрахувати потенціальну й повну енергію, а значить, кінетичну. При сполученні двох атомів водню в молекулу потенціальна електронна енергія зменшується на 8 еВ, а кінетична збільшується на 4 еВ. Отже, відбувається виграш енергії за рахунок потенціальної на 4 еВ, що зумовлює міцність хімічного зв'язку. Це спонукало до розвитку різних теорій хімічного зв'язку. Тепер встановлено п'ять їх типів: ковалентний, іонний, донорно-акцепторний, водневий та металевий. Вивчення зв'язків дає підставу стверджувати, що всі вони є похідними від ковалентного хімічного зв'язку.

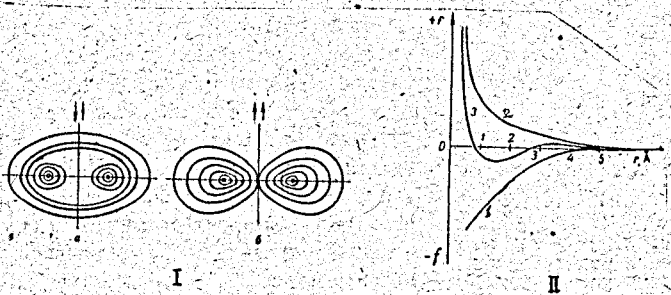
3.5.2. Ковалентний зв'язок. Стало зрозумілим, що сполучення різних атомів пов'язане з прагненням їх електронів до перегрупування з утворенням найвигіднішої в енергетичному відношенні системи, тобто до утворення енергетично стійкої мікросистеми.

З теорії будови атома нам відомо, що найстійкішими орбіталями є ті, що мають спарені електрони, наприклад, атом гелію. При цьому електрони перебувають у стані найменшого енергетичного напруження. Г.Льюїс вперше висунув гіпотезу про спарування /парування/ електронів, що приводить до виникнення хімічного зв'язку. Тут згадуються слова грецького філософа Емпедокла /У ст. до н.е./, що причиною утворення сполук є любов атомів один до одного. Як видно тепер, суть цієї "любові" полягає в акті парування електронів.

Згідно з Льюїсом, під час утворення хімічного зв'язку між атомами, що мають приблизно однакову енергію іонізації, зовнішні електрони від обох атомів паруються і вже належать обом атомам. Наприклад, у випадку водню, два електрони, які належали до різних атомів, стають загальними для двох ядер. В цьому випадку спільні електрони позначають у вигляді двох крапок $H:H$, тобто вони рівномірно окутують ядро першого і другого атомів водню.

Тут може виникнути запитання, як паруються одноіменні заряди. У 1927 р. Лондон і Гейтлер на основі квантовомеханічних розрахунків дали відповідь на це запитання /рис. 3.20/. Якщо два атоми водню наближати один до одного, то між ними виникають як сили притягання, так і сили відштовхування. В разі зближення атомів з антипаралельними спинами електронів, їх електромагнітні поля об'єднуються, утворюючи стійку електродинамічну систему, як це видно з рис. 3.20, [а], а сила притягання збільшується до певного значення

/рис. 3.20, крива I/, відтак, зменшення відстані між ядрами приведе до появи сили відштовхування. Сила відштовхування буде виникати у випадку наявності електронів з паралельними спінами ↑↑ /рис.3.20,II, крива 2/. Отже, як показують розрахунки квантової механіки, взаємодія буде принципово різною залежно від того, які спіни електронів беруть участь у процесі утворення хімічного зв'язку. Причому у випадку паралельних спінів, при будь-якій міжядерній відстані, відбувається тільки відштовхування атомів, тобто хімічний зв'язок не утворюється /рис. 3.20, Iб/. При взаємодії антипаралельних спінів діють дві сили: відштовхування та притягання, дія яких сумарно виражається кривою 3. Ця крива віддзеркалює дію двох протилежних сил і показує утворення хімічного зв'язку на відстані r_0. Відстань r_0 називається довжиною хімічного зв'язку. Для хімічного зв'язку атомів водню $r_0 = 0{,}74$ Å. На цій відстані сили відштовхування дорівнюють силам притягання, тобто ці сили є рівними і відповідають мінімуму енергії електронної системи. Це випливає з рис. 3.21, де показана залежність енергії молекули від міжядерної відстані. Мінімум енергії при r_0 називають енергією хімічного зв'язку.



I II

Рис. 3.20. I – взаємодія електронів з антипаралельними /а/ та паралельними /б/ спінами; II – залежність сил притягання /1/ та сил відштовхування /2/ від міжядерної відстані (r)

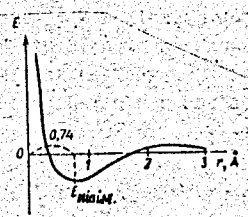


Рис. 3.21. Залежність енергії молекули водню від міжядерної відстані

3.5.3. Механізм утворення хімічного зв'язку. У молекулі водню хімічний зв'язок утворився за рахунок спарювання електронів. Довжина цього зв'язку значно менша від діаметра атома водню – 1,06 Å, що вказує на значне зближення атомів водню в результаті виникнення хімічного зв'язку /рис. 3.22/.

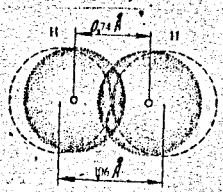


Рис. 3.22. Механізм утворення молекули водню через часткове злиття 1S -орбіталей

Це дає підставу стверджувати, що електронні хмари двох електронів частково зливаються між собою, утворюючи ділянку підвищеної густини. У просторі хімічний зв'язок пролягає там, де найбільша густина електронної хмари. Отже, спарювання електронів з точки зору квантової механіки відбувається за рахунок об'єднання електронних хмар. Утворення спільних хмар, а значить, і виникнення хімічних зв'язків, характеризуються хвильовою функцією. Таким чином, вияснення природи хімічного зв'язку в молекулах зводиться до обчислення розподілу густини електронних хмар на основі хвильових функцій. Необхідно зразу вказати, що проблема ця надзвичайно складна.

Оскільки рівняння Шредінгера не можна точно розв'язати вже для двохелектронної системи і визначити хвильову функцію, то для пояснення утворення хімічного зв'язку в багатоелектронних молекулах вживають напівемпіричні методи. Тепер найширше використання набули два методи: метод валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО).

У методі ВЗ, який запропонували Гейтлер та Лондон, механізм виникнення зв'язку полягає в спарюванні електронів, що приводить до злиття електронних хмар, хвильова функція яких визначається на основі теорії квантової механіки. Допускається, що атоми зберігають свою індивідуальність і на значній відстані характеризуються хвильовими атомними функціями ψ_a та ψ_b, а хімічний зв'язок виникає завдяки спарюванню електронів під час зближення атомів. Хвильова функція системи визначається добутком хвильових функцій атомів. Це дає можливість визначити хвильові функції для першого і другого електронів атомів "а" і "б":

$$\psi_1 = \psi_a(1)\cdot\psi_b(2), \quad \psi_2 = \psi_a(2)\,\psi_b(1). \qquad /3.31/$$

Згідно з принципом невизначеності не можна вказати, де перший і другий електрони на орбіталях, але маємо право припустити, що хвильова функція двохатомної молекули має ці функції. При таких обмеженнях хвильову функцію молекули водню необхідно шукати як лінійну комбінацію функцій ψ_1 та ψ_2.

$$\psi_{H_2} = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 , \qquad /3.32/$$

де C_1 і C_2 – частка участі хвильових функцій ψ_1 та ψ_2, C_1 і C_2 визначаються з рівняння Шредінгера.

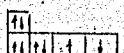
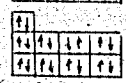
У підрозд. 3.2 було показано, що ψ^2 характеризує густину електронної хмари

$$\psi^2_{H_2} = C_1^2\psi_a^2|1|\psi_b^2|2| + C_2^2\psi_a^2|2|\psi_b^2|1| +$$

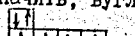
$$+ 2C_1C_2\psi_a|1|\psi_b|2|\psi_a|2|\psi_b|1| . \qquad /3.33/$$

Порівнюючи цей вираз з /3.31/, можна стверджувати, що перші два члени його характеризують електронну густину атомів "а" і "в", які знаходяться на великій відстані, третій – збільшення електронної густини за рахунок злиття електронних хмар. Таким чином, механізм виникнення хімічного ковалентного зв'язку полягає в спарюванні електронів, що зумовлює злиття електронних хмар.

Валентність хімічних елементів визначається числом неспарених електронів, що видно з прикладів:

Атом	Енергетичні комірки	Валентність
$H\,1s^1$		I
$He\,1s^2$		0
$Li\,1s^22s^1$		I
$O\,1s^22s^22p^4$		2
$Ar\,1s^22s^22p^63s^23p^6$		0

Існує досить багато випадків, коли хімічний зв'язок утворюється за рахунок збудження атомів. Розглянемо атом вуглецю, який має електронну конфігурацію $1s^22s^22p^2$, або . Якщо в вакантні

енергетичні комірки, то збудження приводить до того, що відбувається розпарування електронів в атомі. Значить, вуглець у збудженому стані має чотири неспарені електрони  , тобто валентність його у більшості випадків буде чотири й рідко два. При сполученні вуглецю з воднем $1s^1$, у якого є один неспарений електрон, утворюється сполука метан з чотирма ковалентними зв'язками

Із формули видно, що виникає досить стійка електронна система – октет, подібно до того, як це має місце в молекулі аргону. Хоч електронна конфігурація у збудженому стані вуглецю буде $1s^2 2s^1 2p^3$, але всі його зв'язки у сполуці метан та інших сполуках є рівноцінними. Це пояснюється процесом гібридизації, який полягає в тому, що в момент утворення хімічного зв'язку збуджений атом вуглецю перебудовує свої $2s^1 2p^3$ орбіталі /рис. 3.23/. Відбувається зміна електронної конфігурації, в результаті якої виникають нові гібридні орбіталі, які більш вигідні в енергетичному відношенні, на що вказують квантовомеханічні обчислення. Гібридні орбіталі перекриваються повніше й глибше, що приводить до утворення міцного хімічного зв'язку. Загалом гібридизацію орбіталей вуглецю можна подати схемою:

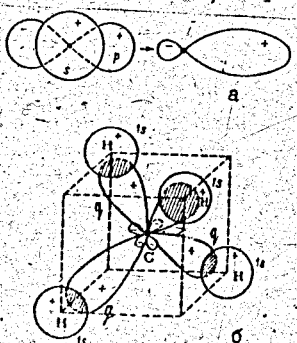


Рис. 3.23. sp^3-Гібридизація (а), гібридні зв'язки в молекулі метану (б)

$C\ 1s^2 2s^2 2p^2$ ⟶ збудження атомів,

$C^*\ 1s^2 2s^1 2p^3$ ⟶ власне гібридизація $C^*\ 1s^2 2p^4$ ⟶ утворення зв'язку.

Це приклад $s^1 p^3$ гібридизації, коли участь в утворенні хімічного зв'язку беруть s-, p_x-, p_y-, p_z-електрони. Координати показують, що молекула є просторовою. До таких молекул відносять сполуки кремнію, германію, олова, SO_4^{-2} та ін. У процесі утворення хімічного зв'язку проявляються й інші типи гібридизації (sp, sp^2).

Взагалі, гібридизація є процес змішування атомних орбіталей під час утворення молекул, який приводить до виникнення нових гібридних орбіталей. Форму гібридних орбіталей можна визначити складанням хвильових функцій s- та p-орбіталей.

На рис. 3.23 показана форма гібридної орбіталі й хімічні зв'язки в молекулі метану, які утворились за рахунок перекриття гібридних s- та p-орбіталей. Як випливає з моделі будови атомів, орбіталі мають певний напрямок. Отож, ковалентний зв'язок, який утворюється за рахунок перекриття цих орбіталей, характеризується напрямком та насиченням, бо всі чотири валентні орбіталі вичерпані. Таким чином, ковалентний зв'язок характеризується довжиною, енергією, напрямком та насиченістю. Всі ці параметри і визначають будову молекули метану /рис. 3.23,б/ де всі чотири зв'язки мають однакову довжину, енергію та напрямок(спрямовані під кутом $109^0 28'$). У результаті виникає просторова молекула тетраедр, у центрі якого знаходиться вуглець. Просторових молекул досить багато. Передусім, це органічні та деякі неорганічні молекули, комплексні сполуки. Просту будову мають лінійні молекули, які утворюються за рахунок перекриття $s-s$ -орбіталей, $s-p$-орбіталей, $p-p$-орбіталей та ін. /рис. 3.24/. В останніх випадках участь в утворенні хімічного зв'язку беруть p_x -орбіталі, які гарантують виникнення хімічного зв'язку по прямій лінії. Такий зв'язок називають сигма-зв'язком (σ). При цьому утворюється

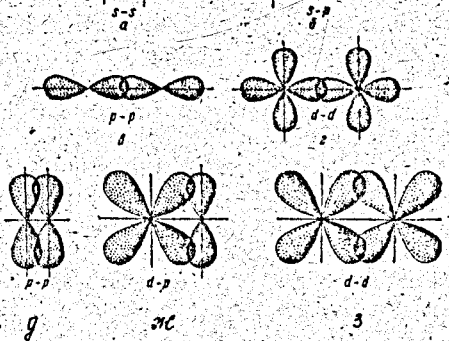


Рис. 3.24. Перекриття різних електронних орбіталей при утворенні σ-зв'язків /а-г/ та π-зв'язків /д-з/

лінійна молекула, наприклад HF. Безумовно, що може виникнути ситуація, коли утворюються два хімічних зв'язки між двома атомами за рахунок p_x і p_y-орбіталей /див. рис. 3.24/. Утворення таких кратних зв'язків приводить до появи ще одного хімічного зв'язку, який прийнято називати пі-зв'язком / π-зв'язок/. В цьому випадку p-орбіталі перекриваються обома кінцями у площині "xy". Отже, π-зв'язок утворюється внаслідок бокового перекриття орбіталей.

Вважають, що σ- і π-зв'язки не рівноцінні, і навіть доводять, що $E_0^{\sigma} = 250{,}8$; $E_0^{\pi} = 167{,}2$ кДж/моль, однак це питання є дискусійним, оскільки гібридизацію в просторі можна розглядати як рівноцінну.

Якщо два хімічних зв'язки між атомами утворюються за рахунок, наприклад, p_x і p_y та інших орбіталей, то виникає кутова молекула, де хімічні зв'язки направлені під певним кутом.

У молекулі води атом кисню за допомогою p_x і p_y орбіталей утворює два хімічні зв'язки з атомами водню під кутом 105^0, що на 15^0 більше теоретичного. Це пояснюється тим, що виникає взаємовідштовхування ядер атомів водню в молекулі. Однак цей кут менший від тетраедричної величини $109^028'$. Це обмеження пояснюється гібридизацією sp-орбіталей, бо p-орбіталі не еквівалентні: на двох неподільні електрони, а на інших двох – валентні електрони. Отже, форма молекули зумовлена гібридизацією та напрямком хімічного зв'язку. Тому молекули типів AB мають лінійну форму, AB_2 – лінійну або кутову, AB_3 та AB_4 – просторову /табл. 3.5/. У результаті виникає полярна молекула, в якій центри ваги позитивної і негативної електрики не збігаються. Такі молекули називаються полярними, а хімічний зв'язок – ковалентним полярним зв'язком. Цей тип зв'язку виникає між атомами різної природи, де можливий зсув спільної електронної хмари в бік одного з атомів. Полярний хімічний зв'язок має сталий електричний дипольний момент, який утворюється внаслідок незбігання центрів ваги позитивних та негативних зарядів у молекулі.

Однак необхідно зазначити, що навіть у молекулі водню можна виявити полярність, тобто, можуть виявлятись різні структури: $H\text{-}H$, H^+H^-, H^-H^+, але внесок полярності в загальний стан молекул досить малий. Тому вважають, що в молекулі водню існує неполярний хімічний зв'язок. Кількісною мірою полярності хімічного зв'язку є його дипольний момент, який визначається за формулою

$$\mu = ql, \qquad /3.34/$$

де q – заряд диполя; l – відстань між полюсами. До речі, дипольний момент характеризує відтягування електронної хмари в бік одного з атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку /табл. 3.6/.

Таблиця 3.5

Електрони хімічного зв'язку, типи молекул та їх форма

Групи елементів	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Електрони зв'язку атома А	s	$sp \to q^2$	$sp \to q^3$	$sp^3 \to q^4$	p^3	p^2	p
Типи молекул /приклади/	AB (HCl)	AB_2 ($BeCl_2$)	AB_3 (BCl_3)	AB_4 (CH_4)	AB_3 (NH_3)	AB_2 (H_2S)	AB (ClF)
Форми молекул та кут між зв'язками А – В	Лінійна	Лінійна	Трикутна, 120^0	Тетраедична, $109^028'$	Трикутна піраміда, 108^0	Кутова, 90^0	Лінійна
	Гібридні зв'язки						

Таблиця 3.6

Дипольні моменти деяких молекул

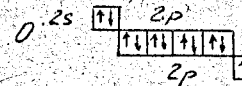
Формула	μ_p, D	Формула	μ_p, D	Формула	μ_p, D	Формула	μ_p, D
H_2	0	HF	1,91	H_2O	1,84	AsH_3	0,16
N_2	0	HCl	1,04	H_2S	0,93	AsF_3	2,6
Cl_2	0	HBr	0,79	SO_2	1,61	SiF_4	0
NO	0,16	HJ	0,38	$BeCl_2$	0	SF_6	0
CO	0,11	NaJ	4,9	H_2O_2	2,1	$LiClO_4$	7,84
CO_2	0	KCl	6,3	NH_3	1,46	CH_4	0
CS_2	0	KJ	6,8	PH_3	0,55	CCl_4	0

Дипольний момент вимірюється в дебаях (Кл·см), $D = 10^{-18}$ СГСЕ. Так, $\mu_{H_2O} = 1{,}84\ D$. Для неполярного зв'язку $\ell = 0$, а значить $\mu = 0$. Полярний хімічний зв'язок сильно змінюється в електричному полі, що може призвести до повного руйнування речовини. Цей зв'язок є важливою фізико-хімічною характеристикою стану молекул і сприяє виникненню перехідних структур під час хімічних реакцій.

З допомогою методу ВЗ було з'ясовано механізм утворення хімічного зв'язку. Отже, хімічний зв'язок – це взаємодія атомів, яка виникає за рахунок часткового або повного узагальнення валентних електронів, що супроводиться досягненням мінімуму енергії мікросистеми.

Однак за допомогою цього методу не можна пояснити існування молекулярних іонів H_2^+, магнітні властивості кисню та інші властивості молекул. В іоні H_2^+ енергія хімічного зв'язку становить 259,16 кДж/моль, а утворився він лише за рахунок одного електрона.

Енергія хімічного зв'язку в молекулі F_2 становить 158,84 кДж/моль, а молекулярного іона F_2^+ – 317,68 кДж/моль. Згідно з методом ВЗ молекула кисню не має неспарених електронів.



Однак експериментально встановлено її досить значні магнітні властивості, що вказує на існування неспарених електронів у молекулі кисню. Тому була запропонована нова теорія – метод молекулярних орбіталей (МО), відповідно до якої кожен електрон в атомі має свою молекулярну орбіталь. Рух електрона по даній орбіталі визначається хвильовою функцією ψ і характеризується квантовими числами σ, π. Взагалі, за своєю природою орбіталі розглядаються як багатоцентровані, а найпростіші як двоцентровані, де орбіталь має один центр ваги – ядро атома. Оскільки рух електрона в полі багатьох ядер не можна описати точно, то у 1935 р. Міллікен запропонував наближений метод ЛКАО /лінійна комбінація атомних орбіталей/. В методі ЛКАО припускається, що молекулярна хвильова функція є комбінацією лінійних атомних орбіталей, наприклад, для молекулярного іона H_2^+

$$\psi_1 = C_1 \psi_a + C_2 \psi_b, \qquad /3.35/$$

де C_1 і C_2 – константи, що характеризують частку участі кожної атомної орбіталі в молекулярній орбіталі. Як видно, вираз /3.35/ істотно відрізняється від /3.31/ і дає інший підхід до механізму утворення хімічного зв'язку.

Розв'язання рівняння Шредінгера дає вирази $C_1 = C_2$ та $C_1 = -C_2$, що дозволяє знайти хвильову функцію двох видів:

$$\psi_{зв} = C_1(\psi_a + \psi_б);$$

$$\psi_{роз} = C_1(\psi_a - \psi_б), \qquad /3.36/$$

де $\psi_{зв}$, порівняно з атомними орбіталями досить велика. Це означає, що в разі її утворення густина електронної хмари молекулярної орбіталі значна, тому таку орбіталь називають зв'язуючою, бо вона зв'язує між собою два певних атома. Зв'язуюча молекулярна орбіталь характеризується підвищеною електронною густиною у між'ядерному просторі. Електрони, що перебувають на цій орбіталі, називають зв'язуючими. Як показують розрахунки, вони мають найменшу енергію. Функція $\psi_{роз}$ показує, що в між'ядерному просторі густина електронної хмари, менша порівняно зі значенням ψ_a і $\psi_б$, і навіть може дорівнювати нулю, а тому таку орбіталь називають розпушуючою, а електрони, що її заселяють, – розпушуючими електронами. Ці електрони не можуть утворювати хімічного зв'язку, бо в такому випадку мають високий запас енергії, як це видно з енергетичної схеми утворення молекулярного іона H_2^+ /рис. 3.25/. Щоб розмістити електрони на розпушуючі, або антизв'язуючі орбіталі, треба додатково використати енергію, оскільки вона, згідно з /3.36/, визначається різницею енергій атомних орбіталей. Отже, антизв'язуюча орбіталь характеризується малою електронною густиною в між'ядерному просторі.

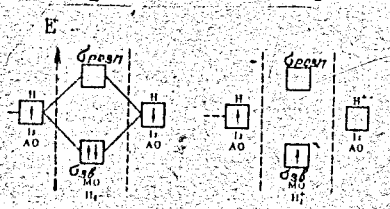


Рис. 3.25. Схема утворення молекули водню /а/ та молекулярного іона H_2^+ /б/

На основі енергетичної діаграми /див. рис. 3.25/ стає зрозумілим існування стійкого молекулярного іона H_2^+. Лише один електрон на зв'язуючій орбіталі зумовлює хімічний зв'язок між ядрами атомів водню. Утворення такого зв'язку відбувається за схемою

$$H[1s^1] + H^+ \longrightarrow H_2^+[\sigma^{зв}, 1s]^1 + 259{,}16 \text{ кДж/моль}.$$

При утворенні молекули водню електрони $1s$-орбіталей обох атомів переходять на зв'язуючу орбіталь $(\sigma, 1s)$

$$H[1s^1] + H[1s^1] \longrightarrow H_2[\sigma^{зв}, 1s]^2 + 435 \text{ кДж/моль}.$$

У даному випадку зберігається принцип мінімуму енергії в спарюванні електронів, а механізм аналогічний методу ВЗ. Можна стверджувати, що при переході електронів на зв'язуючу орбіталь виділяється стільки ж енергії, скільки треба її затратити для переведення електронів на антизв'язуючу орбіталь, тому в молекулі завжди є вакантна антизв'язуюча орбіталь. Це видно з енергетичної діаграми утворення молекули кисню, де в утворенні хімічних зв'язків беруть участь по чотири електрони $2p$ -орбіталей кожного атома /рис. 3.26/. Шість електронів заповнюють зв'язуючі молекулярні орбіталі ($\pi_{2p}^{3}\sigma^{2}2p$), два – антизв'язуючі молекулярні орбіталі ($\pi^{*}2p^{3}$). Останні заповнюються за принципом Гунда, утворюючи електронну структуру неспарених електронів, якими пояснюються магнітні властивості кисню. Різниця між кількістю зв'язуючих і розпушуючих електронів дорівнює 4, чим пояснюється кратність хімічного зв'язку молекули кисню.

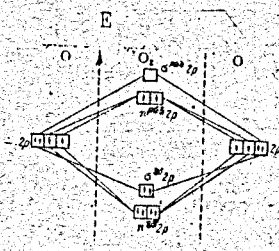
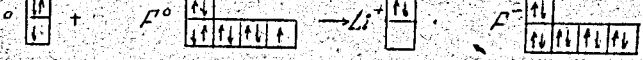


Рис. 3.26. Схема утворення молекули кисню

Незважаючи на те, що теорія методу МО більш точна й загальна, метод ВЗ знайшов ширше використання, бо є досить наочним і зрозумілим за фізичним змістом.

3.5.4. Іонний зв'язок. Якщо електронні хмари спарених електронів у молекулі майже повністю зсунуті в бік одного з атомів, то виникає так званий хімічний іонний зв'язок. У першому наближенні такий зв'язок можна вважати чисто кулонівським, бо переважають сили електростатичного притягання протилежно заряджених іонів, які утворюються за рахунок переїду одного чи кількох електронів від одного атома до другого і їх спарювання, наприклад:

$$Li\,1s^{2}2s^{1} + F\,1s^{2}2s^{2}2p^{5} = Li^{+}1s^{2}2s \ldots F\,1s^{2}2s^{2}2p^{6}\,[Li^{+}F^{-}] \quad \text{або}$$



По суті іонний зв'язок є граничним випадком полярного ковалентного хімічного зв'язку з максимально можливою асиметрією зарядів у реальних хімічних сполуках. Отже, фтор тепер характеризується електронегативністю, яка визначається зв'язуючою орбіталлю, зміщеною вниз по шкалі енергії.

На рис. 3.27 показано, що навіть у випадку LiF, згідно з даними рентгенівських досліджень, ковалентність проявляється на 11%. Отже, електронна густина між іонами Li^+ і F^- не падає до нуля, але умовно заряд літію приймаємо за +1, а заряд фтору за -1.

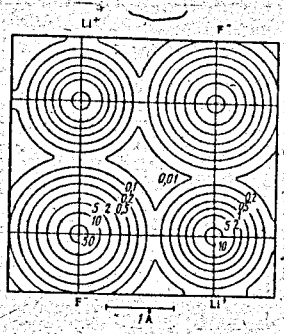


Рис. 3.27. Електронна густина молекул фториду літію

На відміну від ковалентного зв'язку іонний зв'язок не має напрямленості, хоча молекули кристалізуються в досить певній послідовності. Причиною цього є ковалентна частка хімічного зв'язку, якої досить, щоб розгорнути певний порядок в процесі утворення твердого тіла. Сполук, що мають іонний зв'язок, досить багато. До них перш за все належать галоїди лужних і лужноземельних металів та ін.

Знаючи, що ковалентність проявляється на 11%, можна розрахувати енергію іонного хімічного зв'язку за рахунок введення електричних констант. Іони розглянемо як локалізовані заряди в формі точок, які зближаються між собою під час утворення зв'язку. При цьому, згідно з законом Кулона, виникає енергія притягання

$$E_{np} = -\frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}}, \qquad /3.37/$$

та енергія відштовхування за Борном

$$E_B = \frac{\beta}{r_{ij}^n}, \qquad /3.38/$$

де β і n – константи, r_{ij} – відстань між іонами. Для випадку $z_i = z_j = 1$, сумуючи /3.37/ та /3.38/, знайдемо потенціальну енергію

$$E_n = E_{np} + E_B = -\frac{e^2}{r} + \frac{\beta}{r^n}. \qquad /3.39/$$

Як видно з рис. 3.21 у точці $r = r_0$ похідна

$$\left(\frac{\partial E_n^0}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{r_0^2} - \frac{n\beta}{r_0^{n+1}} = 0. \qquad /3.40/$$

Отже $\frac{e^2}{r_0^2} = \frac{n\beta}{r_0^{n+1}}$, що

дає можливість визначити

$$\beta = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}.$$

Підставивши значення β у /3.39/ для відстані $r = r_0$, матимемо

$$E_n^0 = -\frac{e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \qquad /3.41/$$

Величина n часто близька до 9. Отже, рівняння /3.41/ дає можливість розрахувати енергію іонного хімічного зв'язку, тобто енергію, яка необхідна для розриву хімічного іонного зв'язку між атомами. Саме енергія хімічного зв'язку визначає стійкість хімічних сполук.

3.5.5. Донорно-акцепторний зв'язок. Комплексні сполуки. Існує велика кількість молекул, утворення яких не можна пояснити з точки зору спарування електронів, або з класичної теорії валентності хімічних елементів. Одиниці валентності азоту та бору в сполуках NH_3, BF_3 вичерпані. Однак ці сполуки ще здатні утворювати різні речовини, не порушуючи основних хімічних зв'язків, наприклад, NH_4Cl, BF_4.

Отже, поняття валентності стало недостатнім для пояснення природи хімічного зв'язку в таких випадках.

Ще у 1893 р. швейцарський хімік А.Вернер, який запропонував координаційну теорію будови таких сполук, вказував на існування особливого хімічного зв'язку – координаційного. Лише тепер, на основі будови атомів і методу ВЗ, стала зрозумілою природа координаційного зв'язку. Такий тип зв'язку утворюється за рахунок неподіленої пари електронів, що має один із атомів, які з'єднуються між собою. Механізм утворення координаційного зв'язку згідно з методом валентних зв'язків можна досить просто виразити з допомогою схеми

$$A\boxed{\ } + \square B = A\boxed{\ }B.$$

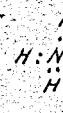
Неподілена пара електронів атома А притягує атом В з вільною орбіталлю, електронна пара займає цю орбіталь і стає як би спільною для взаємодіючих атомів А і В.

Атом А ніби віддає свої електрони на утворення зв'язку і називається донором, атом В приймає ці електрони на вільну орбіталь

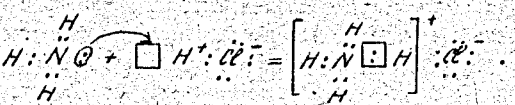
і тому його називають акцептором. У зв'язку з цим координаційний хімічний зв'язок дістав ще назву донорно-акцепторного зв'язку.

У першому наближенні його можна розглядати як особливий випадок ковалентного зв'язку, що існує за рахунок пари електронів. Це – їх спільна риса. Відмінність, зрозуміло, полягає в тому, що утворення координаційного зв'язку відбувається за рахунок електронної пари одного з атомів, що вступають у реакцію.

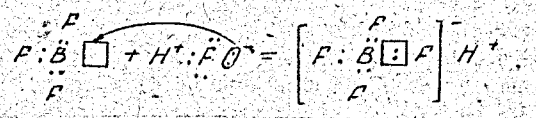
З цієї точки зору можна пояснити утворення складних речовин, які називаються комплексними. Наприклад, у збудженому стані атом азоту має три неспарених електрони, а тому він може утворювати з воднем молекулу



в якій азот має неподілену пару електронів і є донором. При взаємодії з акцептором утворюється донорно-акцепторний зв'язок і, звичайно, комплексна сполука



Аналогічно виявляє властивості молекула BF_3, але бор вже має властивості акцептора



Фтор має три неподілені пари електронів. Імовірність їх участі в утворенні донорно-акцепторного зв'язку однакова. Дослідження показують, що чотири зв'язки, які утворились в молекулі $H[BF_4]$, є рівноцінні. Імовірно, що відбувається перегрупування всіх чотирьох електронних пар довкола атома бору і зв'язки стають рівноцінними.

Класичним прикладом комплексної сполуки є сульфат тетраамінміді (II), який утворюється при взаємодії молекул NH_3 із сульфатом міді. В цьому випадку азот є таким донором, а іон міді – акцептором. Утворення цієї комплексної сполуки відбувається за схемою

$$CuSO_4 + 4NH_4OH = \left[H_3N: \overset{\overset{NH_3}{\cdot\cdot}}{\underset{\underset{NH_3}{\cdot\cdot}}{Cu}}^{2+} :NH_3 \right] SO_4^{2-} + 4H_2O. \qquad /3.42/$$

Це результуюча схема, а насправді реакція відбувається постадійно з участю води. Згідно з теорією Вернера, комплексна сполука $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ складається з центрального іона Cu^{+2} і лігандів NH_3. Цей центральний іон називають комплексоутворювачем (Ag^{+}, Co^{+3}, Ni^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Pt^{+2}, Pt^{+4} та інші; рідко неметали, наприклад, J^{-}, S^{-2} та нейтральні атоми Cr, Fe, Mn, Re, Mo тощо).

Навколо комплексоутворювача за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків і впливу поля зарядів розміщується певна кількість іонів або молекул, які складають внутрішню координаційну сферу. Ці молекули або іони називаються адендами, а частіше – лігандами, в схемі /3.42/ лігандами є молекули NH_3. Число n, що показує кількість лігандів, називається координаційним числом.

Внутрішня координаційна сфера, заряд якої визначається сумою зарядів комплексоутворювача і лігандів, береться в квадратні дужки. Таким чином, внутрішня координаційна сфера має певний електричний заряд, а значить притягує до себе відповідну кількість протиіонів, утворюючи зовнішню координаційну сферу. Утворюються нейтральні складні сполуки – комплекси, що складаються з комплексоутворювача, внутрішньої та зовнішньої координаційних сфер.

Теорія А.Вернера досить грунтовно пояснює властивості комплексних сполук, наприклад, процес електролітичної дисоціації на іони зовнішньої координаційної сфери і комплексний іон

$$K_2[PtCl_6] \rightleftharpoons 2K^{+} + [PtCl_6]^{2-}.$$

Виявилось, що комплексний іон, або внутрішня координаційна сфера, досить стійка, хоча вона у свою чергу слабо дисоціює на складові частинки. Крім того, була з'ясована можливість розчинення нерозчинних речовин переведенням їх у комплексні сполуки

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O.$$

Більш грунтовно природу донорно-акцепторного зв'язку висвітила теорія ВЗ. Було з'ясовано, що комплексоутворювач з лігандами взаємодіє досить специфічно, що приводить до чіткого просторового розміщення складових частинок комплексу. Тому молекули комплексних сполук мають форми: призм, тетраедрів, октаедрів, шестикутників та ін.

Координаційне число комплексоутворювача може набирати значення 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 та 12. Частіше трапляються сполуки з

координаційними числами 4 та 6. Наявність координаційного числа більше 6 не можна пояснити з точки зору методу ВЗ, бо всі можливі електронні пари вичерпані. Тому був запропонований ще один підхід – теорія кристалічного поля, згідно з якою даються уявлення про електростатичну взаємодію між комплексоутворювачем та лігандами, враховуючи просторове розміщення орбіталей, що спричиняє утворення просторової молекули /рис. 3.28/. У молекулі $K_2[PtCl_6]$ 4 іона хлору (Cl^-) зв'язуються валентними зв'язками, утворюючи площину в просторі, а ще 2 іона хлору – донорно-акцепторними зв'язками. Причому ці 2 іона розміщуються по обидва боки від цієї площини так, що виникає просторова молекула.

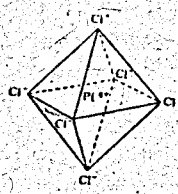
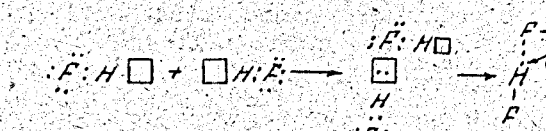


Рис. 3.28. Просторова будова комплексного іона $[PtCl_6]^{2-}$

Треба ще зазначити, що в комплексних сполуках хімічні зв'язки мають електродинамічну природу, і розташування лігандів у просторі навколо комплексоутворювача відбувається під впливом орбіталей, наприклад, d- і f-орбіталей, які у свою чергу під час утворення хімічного зв'язку розщеплюються на орбіталі з різною енергією, що випливає з теорії кристалічного поля.

Один із видів донорно-акцепторного зв'язку, який часто виникає між молекулами речовин, до складу яких входить водень, є водневий зв'язок. Позначимо молекулу речовини HX, де X – атоми F, O, N, Cl, S, Br та ін. Між HX молекулами виникає водневий зв'язок за рахунок неподіленої пари електронів

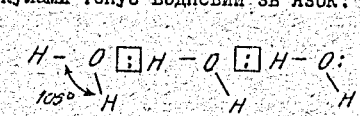
де $\boxdot$ означає водневий зв'язок. Конкретно процес утворення водневого зв'язку між молекулами можна показати на прикладі фтористого водню



де пунктиром позначено водневий зв'язок. Кут між двома атомами водню α більший від теоретичного, оскільки діють електростатичні сили відштовхування.

Енергія водневого зв'язку становить 20...41 кДж/моль. Незважаючи на відносно малу енергію, водневий зв'язок має виключно велике

значення. Досить сказати, що вода перебуває в рідкому стані тому, що між її молекулами існує водневий зв'язок:



який приводить до утворення асоціатів $(H_2O)_x$. Зауважимо, що асоціатами називають частинки, які складаються з однакових атомів чи молекул, а комплекси відрізняються від асоціатів тим, що до їх складу входять різні молекули або іони.

Наявністю водневого зв'язку пояснюють і аномальні властивості води: її високу /порівняно із сірководнем/ температуру кипіння, максимальну густину при 4 °С, існування іонів гідроксонію та ін.

Біологічні процеси в природі перебігають за рахунок утворення і руйнування хімічних зв'язків, у тому числі водневих. На цей час наукою ще не до кінця розкрита загадковість цього зв'язку. Молекулу білка не вдається синтезувати саме тому, що невідомо, як правильно навести водневі зв'язки. Для здійснення такого синтезу необхідно моделювати відповідну матрицю та її виготовити.

Цю важливу проблему, мабуть, можна буде вирішити з допомогою методів супермолекулярної хімії, яка вивчає міжмолекулярні зв'язки, утворення і властивості супермолекул, тобто асоціатів молекул, які з'єднані за рахунок міжмолекулярних сил, подібно до асоціатів води. Супермолекули мають такі властивості як і звичайні молекули. Складаються з рецептора і субстрата, що дає можливість їх розпізнати: рецептор більший, ніж субстрат. Зв'язування субстрата зі своїм рецептором веде до утворення супермолекул, подібних до комплексних сполук. Однак термін "ліганд" тут не вживається через особливі взаємодії рецептора і субстрата. Молекули рецептора діють з великою ефективністю та специфічністю, включаючи при цьому енергетичні стереохімічні внески міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса та водневих зв'язків, наприклад, $N^+ = O \ldots H$; або $-N^+ - H \ldots N$, $CH_3 - NH_2 \ldots H$ тощо.

Супермолекули можна використати для виготовлення пристроїв, працюючих на молекулярному рівні. Такі пристрої характеризуються як структурно і функціонально-інтегровані системи, в які вбудовано супермолекулярні структури. Таким чином, необхідно знайти компоненти структури, які б були фото-, електро-, іоно-, магніто-, механо-, термо- та хемоактивні. Важливо, щоб ці компоненти виконували свої функції на молекулярному та супермолекулярному рівнях, регулювали

процеси, передавали та обробляли сигнали, зберігали інформацію. Природа субстрата, на основі якого діють супермолекулярні пристрої, дає можливість розвивати електроніку, фотоніку та інші цікаві галузі науки.

3.5.6. Структура молекул та методи їх дослідження. Теоретично було показано, що довжини хімічних зв'язків та кути між ними визначають структуру молекул. Отже, структура молекул вважається відомою, якщо досліджено просторове розташування атомів та атомних груп у молекулі, визначено довжини та кути хімічних зв'язків. Крім хімічних методів дослідження використовують різні фізико-хімічні та фізичні методи: дифракційні, спектроскопічні, резонансні та ін.

Дифракційні методи дослідження базуються на дифракції електронів, рентгенівських хвиль або нейтронів. При цьому важливо, щоб довжина випромінювання була сумірна з розмірами молекул.

Дифракція рентгенівських хвиль, довжина яких у межах 0,7... ...2,5 Å, використовується для дослідження кристалічних сполук, згідно із законом Ю.В.Вульфа, У.Г.Брегга і У.Л.Брегга. При цьому рентгенівське випромінювання, що взаємодіє з речовиною і несе інформацію про її структуру, можна розглядати як результат інтерференції (складання) променів, дифрагованих /відбитих/ від систем паралельних атомних площин кристала. На рис. 3.29 показана картина дифракції та інтерференції рентгенівських променів на кристалі.

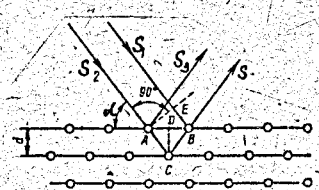


Рис. 3.29. Дифракція та інтерференція рентгенівських променів на кристалі

Нехай рентгенівське промінння падає на кристал під кутом α і відбивається під цим же кутом. Промені S_1 та S_2 частково відбиваються верхньою атомною площиною, частково внутрішніми атомними площинами. Відстань між атомними площинами дорівнює d. Промінь S утворюється внаслідок складання променів S_1 та S_2, що відбиваються зовнішньою та внутрішньою площинами. Отже, поряд із дифракцією відбувається інтерференція, в результаті інтенсивність випромінювання збільшується. Промінь S_2 до зустрічі з променем S_1 пройде значно більший шлях, ніж промінь S_1 чи S_3. Цю різницю можна визначити, якщо опустити перпендикуляри з точки A на траєкторію падаючого променя S_1 та з точки відбиття C внутрішньої площини на зовнішню. Промінь S_2 до точки B

пройшов відстань ЕВ, а промінь S_2 до цієї точки – відстань АС + СВ. Максимальне посилення променів з однаковою фазою буде тоді, коли різниця довжини шляхів променів дорівнюватиме кратному числу довжин хвиль, тобто АС + СВ – ВЕ = $n\lambda$, де n приймає значення цілих чисел: 1, 2, 3, 4... Оскільки АС = $BC = \frac{d}{\sin\alpha}$ та ВЕ = АВ $\cos\alpha$, АВ = 2ДВ = $= 2d\,ctg\,\alpha$,

то

$$n\lambda = 2d\sin\alpha. \qquad /3.43/$$

Рівняння виражає закон Вульфа та Бреггів.

Вивчення дифракції рентгенівського випромінювання дозволяє згідно з умовою /3.43/ визначити відстань між атомами d, тобто довжину хімічного зв'язку, з'ясувати однорідність кристалів та їх будову.

Нейтрони, якщо їх напрямити на речовину, розсіюються її ядрами і тим самим показують розташування цих ядер у просторі.

Спектральні методи зв'язані з вивченням явища поглинання хвильової енергії. Ця енергія розподіляється в молекулах у вигляді: обертальної; коливно-обертальної, коливної та електронної енергії, і дає досить складні смугасті молекулярні спектри. Застосування в дослідженнях приладів великої роздільної здатності дало можливість установити, що смуги складаються з великої кількості тісно розміщених ліній /рис. 3.30/.

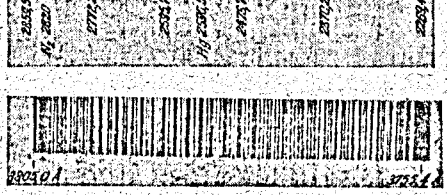


Рис. 3.30. Спектр повітря: а – загальний спектр; б – спектр молекули азоту у збільшеному вигляді

На цьому рисунку видна тонка структура, яка містить інформацію про будову молекули азоту.

Велика частина розсіяного світла має однакову частоту зі світлом, що падає на досліджувальну речовину, а невелика частина – іншу. Різниці цих частот називають раманівськими частотами. Раманівські спектри залежать від симетрії молекул і дають грунтовні дані про їх структуру.

Резонансні методи дослідження використовують радіочастотні енергії. До таких методів відносять ядерний магнітний резонанс ЯМР, парамагнітний резонанс ПМР та електронно-парамагнітний резонанс ЕПР. У цих методах використовується здатність ядер реагувати на зовнішнє магнітне поле, яке змінює їх квантовий стан. Це впливає на динамічний рух електронів, тобто на розподіл електронів навколо ядра, а значить, дає інформацію про структуру молекул, розміщення в просторі багатоцентрових делокалізованих орбіталей, спарених електронів із протилежними спінами.

ЕПР використовують для визначення наявності неспарених електронів, що дає можливість встановити наявність радикалів, тобто, частинок з неспареним електроном, який можна розглядати як мікромагніт. Цей мікромагніт може бути орієнтований в напрямку поля і проти поля. Це приводить до того, що замість одного енергетичного рівня виникає кілька, які відрізняються різницею енергії

$$\Delta E = kHH_0 , \qquad /3.44/$$

де k – фактор, який залежить від природи магнетизму електрона; H – магнітний момент електрона; H_0 – напруга основного магнітного поля. Магнітні властивості ядер залежать від γ, що визначається за допомогою виразу

$$H = \gamma i \hbar , \qquad /3.45/$$

де γ – гідромагнітне відношення; i – ядерний опін; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Якщо спостерігається максимум поглинання енергії при певному значенні H_0, це вказує на наявність неспарених електронів.

У рамках моделі делокалізованих орбіталей, в яких не можна визначити їх положення, розвивається теорія сучасних резонансних методів. З допомогою цих методів виявляється надтонка структура взаємодіючих між собою атомів. Отже, сучасна теорія і методи дослідження молекул дають право твердити: молекула – це система ядерних атомів і валентних електронів, які утворюють орбіталі в молекулі.

Вивчення будови молекул дозволяє прогнозувати утворення нових сполук із заданими властивостями.

Надтонка структура молекул зумовлена магнітним зв'язком між ядром атома та орбіталями електронів. За певних умов магнітні моменти ядер будуть поглинати енергію радіочастотного поля. Поглинання енергії радіочастотного поля і називається ЯМР.

Частота електромагнітного поля, що викликає переходи ядер між рівнями, подібно до електронних переходів, визначається співвідношенням

$$h\nu = \frac{HH_0}{j}. \qquad /3.46/$$

Використавши /3.45/ та /3.46/, дістанемо

$$\nu = \gamma \frac{H_0}{2\pi}. \qquad /3.47/$$

Отже, в магнітному полі H_0 переходи ядра будуть лише при певній частоті ν, яка залежить від γ та H_0.

Електрони екранують ядро атома, а тому напруга поля біля ядра визначається співвідношенням

$$H_я = H_0 (1-\sigma), \qquad /3.48/$$

де σ – безрозмірна величина, що характеризує процес екранування електронами ядра. Величина σ залежить від природи хімічного зв'язку. Це дає цінну інформацію про природу молекули.

3.6. Реальні гази та конденсований стан речовин

Молекули за сумою електричних зарядів виявляють електронейтральність, але через флуктуації електромагнітних полів і нерівномірний розподіл зарядів у молекулах відбувається утворення диполів, які взаємодіють між собою, спонукаючи до утворення міжмолекулярних сил. Безумовно, що енергія взаємодії між молекулами залежить від температури, під впливом якої рухаються молекули. Так, для ідеального газу згідно з рівнянням /2.13/ дістанемо значення кінетичної енергії на один ступінь свободи

$$\varepsilon = \frac{1}{2} RT. \qquad /3.49/$$

Якщо кожна з молекул володіє меншою міжмолекулярною енергією, то вони перебувають у газоподібному стані. З виразу /3.49/ випливає, що енергія взаємодії досить мала. Гази – це переважно ковалентні сполуки, крім інертних газів. У реальних газах міжмолекулярна взаємодія стає помітною і проявляється на досить значних відстанях, що впливає на властивості газів, які вже не можна описати за допомогою рівняння ідеальних газів /2.13/. На цю особливість звернув увагу І.Ван-дер-Ваальс, який довів, що в рівняння ідеального газу необхідно ввести певні поправки. У зв'язку з цим, рівняння /2.13/ для реальних газів набирає вигляд

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT, \qquad /3.50/$$

де a – поправка на енергію взаємодії між молекулами; b – поправка на об'єм молекул.

Отже, реальні молекули – не точки, а мають певний об'єм і взаємодіють між собою, виявляючи, порівняно з ковалентним зв'язком, слабкі сили, які називають силами Ван-дер-Ваальса, а рівняння /3.50/ – рівнянням Ван-дер-Ваальса. Зі збільшенням об'єму величина a/V^2 зменшується значно швидше, ніж p. При великих ступенях розрідження не тільки $p >> a/V^2$, але й $V >> b$, тобто, коли $a \approx b \approx 0$, то рівняння /3.50/ переходить у рівняння ідеального газу /2.13/ – рівняння Менделєєва – Клапейрона.

Отже, загальна взаємодія залежить від об'єму і обернено пропорційна квадрату молярного об'єму (a/V^2). Це значить, що при збільшенні об'єму газу взаємодія між молекулами значно зменшується. Крім того, сильне стиснення газів приводить до того, що між молекулами газів починають діяти сили відштовхування і об'єм нестискуваного газу стає більшим, ніж власний його об'єм. Особливістю газоподібного стану речовин є їх здатність рівномірно заповнювати об'єм, який наданий їм. У певних межах зміни об'єму виявляються властивості, що відповідають рівнянню Ван-дер-Ваальса. Рух молекул газу є хаотичним, бо між ними діють малі міжмолекулярні сили. Хоча це рівняння не дає точних результатів при обчисленні, бо невідомі заздалегідь константи "а" і "в", воно безумовно вказує, що між молекулами існують міжмолекулярні сили певного порядку. Саме ці сили забезпечують за певних умов перетворення газу в рідину, що є важливою характеристикою реальних газів. Тепер відомо, що кожний газ можна перетворити в рідину, чи у тверде тіло, характеристикою при цьому є константи "a" і "b" рівняння /3.50/.

Повітря складається з багатьох компонентів /табл. 3.7/, які за допомогою сучасної техніки можна виділити в рідкому стані, наприклад, кисень, азот та ін. Найважливішими компонентами є кисень та вуглекислий газ, які забезпечують життєдіяльність живих організмів за рахунок фотохімічних реакцій.

$$CO_2 + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} CH_2O + H_2O + O_2.$$

Ця реакція забезпечує кругообіг вуглецю та кисню в природі. Кисень під впливом різних факторів, а в основному під впливом сонячних променів, переходить в озон $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$.

Таблиця 3.7

Склад повітря

Назва газу	Формула	Відсоток за об'ємом	Відсоток за масою
Азот	N_2	78,1	75,5
Кисень	O_2	21,0	23,1
Вуглекислий газ	CO_2	0,03	0,05
Аргон	Ar	0,93	1,29
Неон	Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$	
Криптон	Kr	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
Водень	H_2	$5,0 \cdot 10^{-5}$	
Ксенон	Xe	$8 \cdot 10^{-6}$	
Радон	Rn	$6 \cdot 10^{-18}$	
Озон	O_3	$10^{-7} - 10^{-6}$	

Із рис. 3.31 видно, що озон накопичується на великих висотах, утворюючи озонний шар. Реальна крива 1 розподілення озону близька до теоретичної кривої 2. Саме шар озону захищає нас від шкідливого сонячного випромінювання.

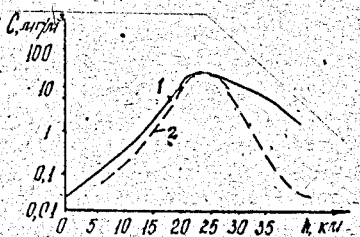


Рис. 3.31. Зміна кількості озону з висотою: 1 – експериментальна залежність; 2 – теоретична залежність

3.6.1. Взаємодія між однорідними молекулами. Від міжмолекулярних сил залежать фізико-хімічні властивості речовин та їх агрегатні стани. Все визначається енергією взаємодії між частинками речовини. В загальному між молекулами можуть утворюватись різні хімічні зв'язки: донорно-акцепторні, металеві, Ван-дер-Ваальса та ін. Механізм утворення сил Ван-дер-Ваальса складний і неоднозначний, як і природа речовин.

При взаємодії полярних молекул відбувається їх дипольна орієнтація. Виникає перший тип взаємодії - орієнтаційна диполь-дипольна взаємодія, енергія якої визначається за формулою

$$E_{op} = -\frac{\mu^4}{3kTr^6} = \frac{A}{r^6}, \qquad /3.51/$$

де μ - електричний момент диполя; k - стала Больцмана; T - абсолютна температура; r - відстань між центрами диполів.

Із формули /3.51/ видно, що міжмолекулярна енергія сильно збільшується зі збільшенням дипольного моменту й різко падає зі збільшенням відстані між центрами диполів. Це чисто електростатичний характер міжмолекулярної взаємодії, який називають орієнтаційно-міжмолекулярною взаємодією, наприклад, HF, HCl, H_2O. Залежно від температури сполуки перебуватимуть в певному агрегатному стані. Якщо міжмолекулярна взаємодія

$$E > kT, \qquad /3.52/$$

речовини за даних умов перебуватимуть у рідкому, тобто в конденсованому стані. На відміну від газу рідина зберігає об'єм, і набирає форми посудини, в якій вона міститься.

У космосі, де відсутні сили тяжіння, рідина набирає форми кулі, що відповідає мінімуму поверхневої енергії.

Відстань між молекулами рідини значно менша, ніж між молекулами газу, й наближається до відстані між молекулами твердих тіл. Про це свідчить мала стисливість рідини. Тому цей конденсований агрегатний стан характеризується ближнім порядком молекул, об'єднуючись, вони ніби утворюють мікрокристали. В цьому випадку хаотичний рух обмежений впливом рівноваги, що існує між молекулами. Молекули коливаються відносно центра цієї рівноваги. Однак хаотичний рух призводить до розриву зв'язків між молекулами, і з поверхні рідини відбувається перехід молекул у газоподібний стан. При підвищенні температури, як це видно з формули /3.52/, процес випаровування збільшу-

ється, оскільки $E = kT$. Коли речовина складається з неполярних молекул, наприклад, CO_2, виникають наведені диполі, взаємодія яких досить слабка. Тому, щоб досягти умови /3.52/, необхідно значно знизити температуру, і тим самим конденсувати речовину. Квантовомеханічні дослідження показали/підрозд. 3.5.3/, що навіть молекули водню виявляють здатність утворювати диполі. Безупинна зміна коливання ядер та розміщення електронних хмар спричиняє появу миттєвих диполів, що викликають так звану дисперсну взаємодію, тобто другий тип взаємодії. Ф.Лондон на основі квантовомеханічних розрахунків показав, що енергія міжмолекулярної взаємодії в цьому випадку визначається

$$E = -\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4z^6}, \qquad /3.53/$$

де α – коефіцієнт поляризації молекул; $h\nu_0$ – нульова енергія при 0 К.

Енергія, зумовлена дисперсійними силами між молекулами, також значно збільшується зі зменшенням z. Тому навіть такі молекули, як H_2, N_2, O_2 та аргон можна перевести в конденсований стан, знижуючи температуру, збільшуючи тиск, і врешті отримати їх кристали.

Третій тип молекулярної взаємодії виникає між полярними й неполярними молекулами. Полярні молекули індукують виникнення диполів у неполярних молекулах, тобто виникає наведений дипольний момент за рахунок дії електричних полів диполів. Цей тип взаємодії є складовою частиною сил Ван-дер-Ваальса, які називають ще індукційними. Енергія індукційної взаємодії обчислюється за формулою

$$E_{ind} = -2\alpha\mu^2/z^6, \qquad /3.54/$$

де α – коефіцієнт поляризації неполярних молекул.

Формула /3.54/ показує, яка енергія може виникати між неоднорідними молекулами.

Якщо всі ці види міжмолекулярної взаємодії є адитивними, то енергію міжмолекулярної взаємодії будь-якої системи можна визначити

$$E = E_{op} + E_{disp} + E_{ind}.$$

Враховуючи сили відштовхування, що діють на досить малих відстанях і обернено пропорціональні відстані в ступені дванадцять, для енергії міжмолекулярної взаємодії одержимо вираз

$$E_{\mu} = -\frac{a}{z^6} + \frac{b}{z^{12}}. \qquad /3.55/$$

Формула /3.55/ характеризує залежність енергії міжмолекулярної взаємодії від відстані між молекулами, де вираз $-\frac{a}{r^6}$ – енергія притягання, зумовлена силою F_1, а $\frac{b}{r^{12}}$ – енергія відштовхування, зумовлена силою F_2 між молекулами або атомами. Сила взаємодії між ними визначається як похідна

$$F = -\frac{dE_p}{dr},$$

взята із протилежним знаком.

При $\frac{dE_p}{dr} = 0$ сили притягання F_1 дорівнюють силам відштовхування F_2. Якщо взаємодіють молекули однакової полярності, то вираз $\left|\frac{a}{r_0^6}\right|$ рівняння /3.55/ у першому наближенні можна визначити теоретично

$$\frac{a}{r_0^6} = \frac{2\mu^4}{3kT} + \frac{3}{4}\alpha^2 J + 2\alpha\mu^2,$$

де J – іонізаційний потенціал молекули, або енергія, яку необхідно витратити, щоб віддепити електрон від молекули.

З цього виразу видно, що міжмолекулярна взаємодія значно залежить від дипольного моменту.

Якщо знизити температуру так, щоб виконувалась умова $E >> kT$, відбувається впорядковане розташування молекул або іонів, тобто утворення кристалів. Розташування частинок у кристалі визначається строгим порядком на відстані через сотні тисяч частинок. Отже, кристалічний стан речовини характеризується дальнім порядком. Речовина в такому стані – це тверде тіло. Рух частинок твердого тіла характеризується їх коливанням відносно строго певної рівноваги і відбувається з мінімальною енергією.

Якщо нагріти речовину вище 5000 К, вона переходить виключно в плазмовий стан, тобто у четвертий агрегатний стан, який характеризується тим, що атоми частково чи повністю втрачають електрони. В цьому стані речовина складається з вільних атомів, іонів та електронів і є іонізованим газом.

Температура поверхні Сонця біля 6000 К. Отже, наше Сонце та більшість зірок перебувають у плазмовому стані. На землі плазму можна одержати лише штучно, наприклад, за допомогою електричної дуги. На плазмовий стан впливає магнітне поле, що дозволяє керувати плазмою, використовувати її для збудження й перебігу хімічних процесів.

Виявилося, що плазму можна штовхати магнітним полем. Це дозволяє побудувати плазмові гармати, в яких швидкість плазми досягає 100 км/с. Такі гармати можна використати для створення плазмового реактивного двигуна.

Відомі методи одержання низькотемпературної плазми /від 400 до 1000 К/, яка використовується для процесів полімеризації, очищення поверхонь, азотування сталі тощо.

Якщо при зниженні температури не всі частинки рідини встигають зайняти упорядковане положення з мінімальною енергією, то утворюється особливий стан речовини, який називають склоподібним. Цей стан не можна віднести до твердого тіла, а тому його називають переохолодженою рідиною.

Різниця між кристалічними та склоподібними тілами чітко виявляється під час їх нагрівання. Якщо кристалічна речовина плавиться при сталій температурі, то склоподібні речовини не мають певної температури плавлення. Тверду склоподібну речовину диспергуванням можна перевести в аморфний стан, що характеризується ближнім порядком, як і рідина. Ближній порядок простягається на кілька десятків або сотень атомів чи молекул. Складові частинки аморфного тіла – це дуже деформовані кристали. Часто аморфні речовини утворюються при більш низькій температурі, ніж температура їх плавлення. Кристалічна речовина графіт плавиться при температурі близько 4070 К, а сажа /аморфний стан графіту/ утворюється при температурі 1070–1170 К.

Отже, в аморфних тілах упорядкованість розташування частинок у кристалі має місце в дуже невеликому елементарному об'ємі, який і складає комірку аморфної речовини. Ці комірки зчеплені між собою слабкими силами, а тому міцність аморфних тіл невелика.

3.6.2. Будова кристалів. Кристалічна гратка. Найсильніша взаємодія між частинками виникає у кристалічній речовині. Енергія взаємодії така, що утворюється система "кристал" з мінімальною вільною енергією. Отже, кристалічна структура є найвигіднішою з усіх можливих станів речовини.

Частинки речовини в кристалі закономірно розміщені у просторі одна відносно одної і утворюють кристалічну гратку. Найменша частина кристала, що відображає його будову, називається елементарною коміркою. Таким чином, кристал складається з ∞ елементарних комірок, які утворюють кристалічну гратку. Точки просторової гратки, в яких знаходяться атоми, називаються вузлами. Площини, що проходять через ці точки і обмежують кристал, називаються гранями, а лінії перетину

граней /ліній, де сходяться грані/, називають ребрами. Рух частинок кристала обмежений і його можна розглядати як коливний.

Отже, класична теорія кристала визначає, що коли тіло має N частинок, то рух цих частинок можна розглядати як коливання з N ступенями свободи. На одну ступінь свободи припадає енергія kT. Звідси випливає, що при збільшенні температури на один градус енергія системи мусить збільшитись на

$$C_V = 3N.k, \qquad /3.56/$$

де C_V – теплоємність при сталому об'ємі.

З виразу /3.56/ одержимо закон Дюлонга і Пті, який показує, що молярна теплоємність у кристалічному стані однакова і дорівнює $3R$. Цей закон добре виконується при високих температурах, а тому вираз /2.13/ для кімнатних температур називають правилом Дюлонга і Пті. Наприклад, для алмазу при кімнатній температурі C_V становить $0{,}7R$ і досягає значення $3R$ при температурі порядку 1000 °С.

Згідно з 3.49 можна вважати, що енергія kT на ступінь свободи розподіляється у вигляді $1/2\,kT$ кінетичної та $1/2\,kT$ потенціальної енергії. Така рівність енергій може привести до переміщення частинок, що, мабуть, пояснює явище дифузії та іонну провідність багатьох твердих тіл.

Випадок, коли середня потенціальна енергія значно переважає середню кінетичну, зумовлює досить стійку систему. Тому рух частинок тіла обмежений, і вони не можуть переміщатись з місця на місце, а лише здійснюють коливні рухи навколо певної точки рівноваги в просторі кристалічної гратки. Таким чином, у кристалічних речовинах частинки розміщені за певним порядком і на певній відстані одна від одної, утворюючи кристалічну гратку. На рис. /3.32/ показана кристалічна гратка кухонної солі $NaCl$, де чорними точками позначено іони натрію, а кругами іони хлору. Як видно, у хлориду натрію кожний іон зв'язаний із шістьма іонами протилежного знаку, які знаходяться у взаємно перпендикулярних площинах, що проходять через центр цього атома. Ці іони розташовані на однаковій відстані один від одного так, що у просторі утворюється кубічна кристалічна гратка, де різноіменні іони розташовані по ребрах, а одноіменні – по діагоналях. Такий поділ частинок у просторі, як це випливає із закону Кулона, зумовлює перевагу сил притягання над силами відштовхування і міцність

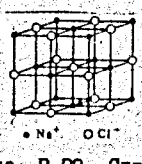


Рис. 3.32. Структура кристала хлориду натрію

кристала. Число найближчих сусідніх іонів, що оточують вибраний іон, називають координаційним числом, у даному випадку координаційне число - шість.

Координаційне число характеризує щільність пакування ґратки кристала. Для кристалів характерні такі координаційні числа: 2, 3, 4, 6, 8, 12. Якщо скласти відношення цього ряду чисел попарно, попереднього числа до наступного

$$\frac{2}{3} : \frac{4}{6} : \frac{8}{12} = \frac{2}{3} : \frac{2}{3} : \frac{2}{3},$$

одержимо закон 2/3, або

$$\frac{2}{3} : \frac{3}{4} : \frac{4}{6} : \frac{6}{8} : \frac{8}{12} = \frac{2}{3} : \frac{3}{4} : \frac{2}{3} : \frac{3}{4} : \frac{2}{3} = \frac{8}{9} : \frac{8}{9} : \frac{2}{3}.$$

Це вказує, що мусить бути координаційне число 16, тоді співвідношення між цими числами буде

$$\frac{8}{9} : \frac{8}{9} : \frac{8}{9}.$$

Отже, кути, під якими збігаються грані, є сталими для даної речовини. Співвідношення між цими кутами різних речовин є також сталим.

3.6.3. Елементи симетрії та класифікація кристалічних форм. Кристалічні індекси. Симетрія означає повторення окремих частин об'єкта, його гармонію. Симетрія є властивість геометричних фігур у різних положеннях збігатися з попереднім положенням.

Тепер відомо, що всі кристалічні речовини за елементами симетрії можна розділити на 32 класи. Кристал та елементарна комірка мають певний набір елементів симетрії, який визначає просторове розміщення частинок кристала. До елементів симетрії відносять центр симетрії або центр інверсії, осі симетрії та площини симетрії. Методом визначення симетрії є пошук геометричних точок, прямих та площин переміщенням певним чином кристала в просторі.

Центр симетрії являє собою точку всередині кристала, в якій діляться навпіл усі прямі лінії, що проходять через нього, з'єднуючи зовнішні поверхні кристала. Так, центр симетрії куба розташований на перетині його діагоналей /рис. 3.33/.

Вісь симетрії називається така пряма, що проходить через кристал; при повороті навколо якої на певний кут φ нове положення кристала співпадає з попереднім. Порядок осі симетрії визначають-

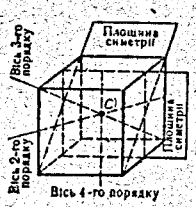


Рис. 3.33. Елементи симетрії куба

ся $2\pi/n$. Це значить, що за один повний оберт кристала навколо даної осі, кристалічна гратка співпадає сама з собою n раз. Наприклад, при повороті куба на 360^0 навколо осі ця фігура суміститься чотири рази, а тому вісь симетрії називають віссю четвертого порядку. Кристали можуть мати осі симетрії другого, третього, четвертого та шостого порядків. Куб має три осі симетрії четвертого порядку, що проходять через центри граней, чотири осі третього порядку, які є діагоналями куба, та шість осей другого порядку, що проходять через середину ребер.

Всі осі симетрії характеризують можливе симетричне обертання кристала в просторі. Площиною симетрії називається уявна площина, яка ділить кристал на дві частини, кожна з яких є дзеркальним відображенням іншої /див. рис. 3.33/.

Сукупність усіх елементів симетрії кристалів з їх векторними трансляціями дає можливість класифікувати кристали. Кристали, які мають однакову сукупність елементів симетрії та їх векторів, становлять один клас кристалів, тобто класи кристалів характеризуються кількома видами симетрії. Е.С.Федоров показав, що можна знайти 230 комбінацій елементів симетрії. Ці комбінації дістали назву просторових груп і діляться на 32 класи. Однак за формою елементарної комірки кристали можна поділити на сім видів кристалічних систем чи сингоній /рис. 3.34/. При цьому розглядають елементарну комірку, побудовану на векторах a, b, c, модулі яких дорівнюють відповідно ребрам елементарної комірки /рис. 3.34,А/. Розташування ребер у просторі визначається кутами α, β та γ між ними.

1. Правильна система або кубічна, яка зображена на рис. 3.34,А, характеризується $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Тут осі симетрії взаємно-перпендикулярні, крім того, відрізки, які відсікаються на гранях, рівні. Елементарна комірка має форму куба. До кубічної сингонії належать речовини $NaCl$, ZnS та ін.

2. Тетрагональна система визначається $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$.

Елементарна комірка має форму призми /рис. 3.34,Б/. Осі симетрії є взаємно-перпендикулярними, із трьох відрізків, які відсікаються гранями, один менший, а два – рівні, що характерно для речовин TiO_2, ZnO_2 тощо.

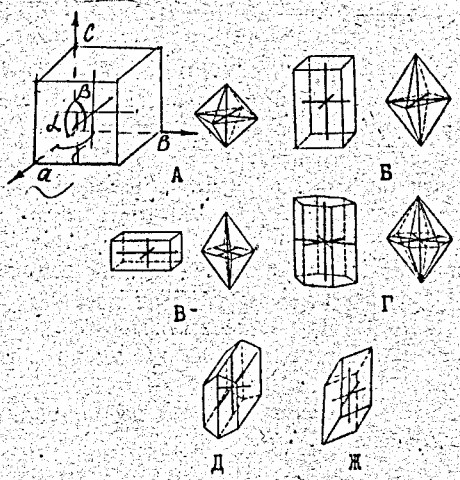


Рис. 3.34. Кристалічні системи

3. Ромбічна система характеризується $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$, тобто осі симетрії взаємно-перпендикулярні, відрізки не рівні. Елементарна комірка має форму паралелепіпеда /рис. 3.34,В/. До ромбічної системи відносять KNO_3, S, NH_4NO_3 та ін.

4. Для гексагональної системи характерно $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^0$, $\gamma = 120^0$. Форма елементарної комірки-правильна шестигранна призма або піраміда. Має три осі симетрії, які утворюють між собою рівні кути (60^0), що лежать в одній площині і дають рівні відрізки. Четверта вісь перпендикулярна до них. Відрізок, який відсікається гранями на цій осі, відрізняється від трьох попередніх відрізків /рис. 3.34,Г/. До цієї системи відноояться нітрит натрію, лід тощо.

5. Моноклінна система визначається $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^0 \neq \gamma$. Має три осі симетрії, одна з яких перпендикулярна до двох інших. Відрізки, що відсікаються гранями, різні /рис. 3.34,Д/. Таку форму мають кристали цукру, Na_2SO_4, $KClO_3$ та інші речовини.

6. Триклінна система характеризується $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$. Три осі симетрії розташовані під різними кутами одна відносно іншої і відрізки, що відсікаються гранями на цих осях, мають різну довжину

/рис. 3.34,к/. Наприклад, такі кристали мають $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ та ін.

7. Для тригональної системи характерно: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^0$. Елементарна комірка – деформований куб. Прикладом може бути стибій, арсен, вісмут, $MgCO_3$, $NaNO_3$ та ін. Отже, форма елементарних комірок визначається використанням параметрів: a, b, c, α, β та γ. Перевірити точність висновку можна на основі осей симетрії. Однак треба зазначити, що визначення сингонії реального кристала є досить кропітким роботом.

Для практичного використання кристалів виникає потреба визначити орієнтацію грані відносно кристалографічних осей. Особливо важливо дотримуватись орієнтації під час досліджень властивостей кристалів, їх вирощування тощо. Орієнтація різних площин у кристалі чітко визначається за допомогою індексів Міллера.

На рис. 3.35 зображено орієнтацію різних площин ідеального куба і реального кристала кремнію.

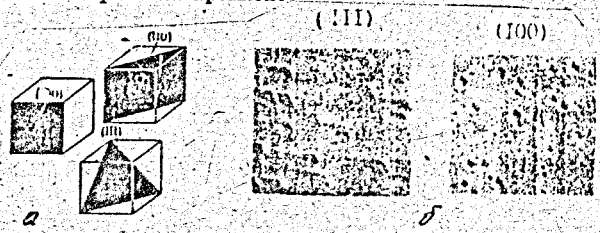


Рис.3.35. Кристалографічні індекси площин в ідеальному кубічному кристалі /а/ та реальному кристалі кремнію /б/

Індекси цих площин визначаються перетином з осями координат. Площина, яка перетинає координату X, паралельна Y, Z, позначається [100], якщо перетинає координату Y, позначається [010], якщо перетинає Z, позначається [001]; діагональна площина, що паралельна координаті Z, позначається індексами [110], площина, що перетинає всі три координати, позначається [111]. Коли згідно з формулою /3.31/ рентгенівське проміння S направити перпендикулярно до площини [100], то відстань між такими площинами $d_{100}=d$, для інших напрямків відстань буде визначатись $d_{110}=\frac{d\sqrt{2}}{2}$, $d_{111}=\frac{d\sqrt{3}}{3}$ /рис. 3.36,а/. Відношення величин

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$$

є характеристикою даного типу кристалічної гратки.

Конкретно площини у кристалах задаються відносною відстанню від початку координат (O) до перетину їх площиною, тобто перетином векторів $\vec{a}$, $\vec{b}$ та $\vec{c}$ /рис. 3.36,б/.

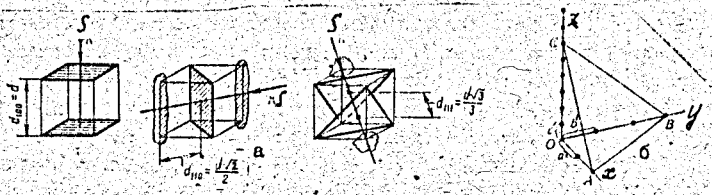


Рис. 3.36. Напрямки поширення рентгенівських хвиль у кристалі кубічної системи /а/ та визначення індексів Міллера /б/

Найменші цілі числа кратні оберненим величинам цих відстаней $1/a$, $1/b$, $1/c$, а саме, що відповідають a', b', c' /див.рис.3.36,б/ називаються індексами Міллера і позначаються $[h, k, l]$. Нехай $a = 1/1$; $b = 2/3$; $c = 1/2$, тоді

$$a' = 1;\ b' = 3/2;\ c' = 2.$$

Помноживши a', b', c' на 2, одержимо: $h = 2$; $k = 3$; $c = 4$ або $[2\ 3\ 4]$. Тому для площини $[a, c, b]$ /див. рис. 3.36/ маємо $[3\ 2\ 1]$. Для будь-якої площини можемо записати рівняння

$$hx + ky + lz = 1.$$

У випадку, коли площина перетинає вісь у від'ємній частині, знак мінус розміщують над індексом $[h\ k\ l]$. Індекси дають можливість при вирощуванні кристалів, їх обробці визначити орієнтацію плоскої частини відносно кристалографічних осей і цим самим забезпечити певні функціональні властивості кристалів. Пластична деформація, ріст та роз'єднання кристалів відбуваються досить легко по певних площинах.

3.6.4. Типи кристалічних граток. Частинки, з яких побудовано кристалічні гратки, можуть бути іонами, атомами та молекулами. Тому кристали класифікують на відповідні типи: іонні, атомні, молекулярні та металічні кристали.

При цьому необхідно зазначити, що тип кристалів залежить від природи хімічного зв'язку між частинками у кристалі. Іонні кристали, як видно із рис. 3.32, побудовані виключно з позитивних іонів Na^+ та негативних іонів хлору Cl^-. Крім $NaCl$, до іонних кристалів відносять LiF, $CsCl$, $NaBr$, KBr та багато інших.

Безумовно, тип хімічного зв'язку в такому кристалі – іонний. Електронні пари тут не узагальнені між сусідніми атомами, а сильно локалізовані при електронегативному іоні. Як уже було показано в цьому розділі, іони в кристалі розташовуються так, що сили притягання переважають над силами відштовхування. Однак у цих кристалах деякою мірою проявляється і ковалентний зв'язок. Це добре видно з рис. 3.27 для LiF. Отже, природа хімічного зв'язку є складною і визначається сумою всіх складових.

Кристалічна гратка $CsCl$ /рис. 3.37,а/ являє собою сукупність двох кубічних граток, вставлених одна в одну, і називається об'ємноцентрованою кубічною граткою. Ця гратка, як було показано, характеризується координаційним числом 8, найкоротша відстань між протилежними іонами дорівнює $a\sqrt{3}/2$, тобто половині діагоналі куба, густина пакування складає $\sim 0{,}68$.

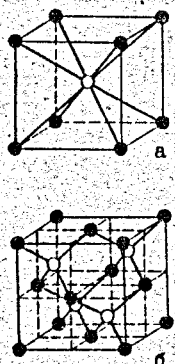


Рис. 3.37. Розміщення атомів у елементарних комірках кристалів: а – $CsCl$, б – ZnS. Жирними лініями показані хімічні зв'язки між атомами в елементарній комірці

Різниця між розмірами радіусів іонів і відстанями між ядрами позитивних та негативних іонів є досить малою і майже однаковою:

$$R_{K^+} - R_{Na^+} = R_{KF} - R_{NaF} = 0{,}35\ \text{Å},$$

$$R_{K^+} - R_{Na^+} = R_{KCl} - R_{NaCl} = 0{,}33\ \text{Å},$$

$$R_{K^+} - R_{Na^+} = R_{KBr} - R_{NaBr} = 0{,}32\ \text{Å},$$

$$R_{K^+} - R_{Na^+} = R_{KJ} - R_{NaJ} = 0{,}3\ \text{Å}.$$

Тому ліпше щільність пакування визначається відношенням радіусів негативного і позитивного іонів:

$$R_{Cl^-} : R_{Na^+} = 1{,}81 : 0{,}95 = 1{,}9,$$

$$R_{Cl^-} : R_{Cs^+} = 1{,}81 : 1{,}69 = 1{,}07$$

та числом найближчих іонів протилежного знака, що складають внутрішню координаційну сферу. Наприклад, по відношенню до Na^+ в цій координаційній сфері розподіляється 6 іонів хлору /див. рис. 3.32/, у кристалі $CsCl$ – 8 іонів хлору /рис. 3.37,а/. Аналогічно розмі-

щуються 6 іонів Na^+ та 8 іонів Cs^+, але відношення радіусів менше. Тому щільність пакування у $CsCl$ вища, ніж у $NaCl$ /рис. 3.32/.

Кристалічна гратка ZnS/рис. 3.37/ є прикладом кристалів бінарних сполук, в яких проявляються ковалентні зв'язки. Таку будову кристалів мають багато напівпровідників: $GaAs$, CdS, $AlSb$ та ін.

Атомні кристали побудовані з атомів, між якими існують ковалентні зв'язки. Хімічні зв'язки цього типу і визначають їх кристалічну структуру, наприклад, графіту, алмазу, германію, сірки, фосфору і т.п. Атоми в кристалічній гратці розміщуються так, як вимагають цього напрямки електронних хмар, що перекриваються. Число атомів-сусідів визначається числом можливих ковалентних зв'язків.

Яскравим прикладом такої кристалічної гратки є кристал алмазу, що складається з атомів вуглецю. Як і у більшості випадків, вуглець тут чотиривалентний і всі валентності рівноцінні внаслідок sp^3-гібридизації, яка приводить до утворення σ-зв'язків, кути між якими становлять $109^0 28'$ /рис. 3.38,а/.

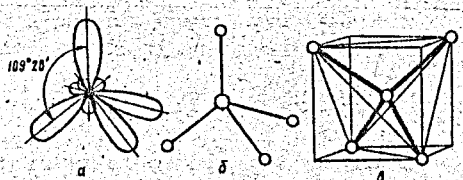


Рис. 3.38. Кристалічна структура алмазу

Тому елементарна комірка являє собою тетраедр, де в центрі знаходиться атом вуглецю, а вершини його зайняті іншими атомами вуглецю, як це показано на рис. 3.38,б. Треба зазначити, що будова кристалів алмазу має аналогію з будовою ZnS.

Кожний атом вуглецю, зокрема, в центром тетраедра, тобто елементарна комірка являє собою центрований тетраедр. Координаційне число кристала алмазу 4 /рис. 3.38,в/ що відповідає правилу Юм-Розері

$$K = 8 - N, \qquad /3.57/$$

де K – координаційне число, N – номер групи періодичної системи. Густина алмазу – 3,51 г/см^3, умовна твердість 10.

Як відомо, крім алмазу, вуглець утворює ще кристал графіту, де кристалічна гратка є шаруватою /рис. 3.39/. У кристалі графіту

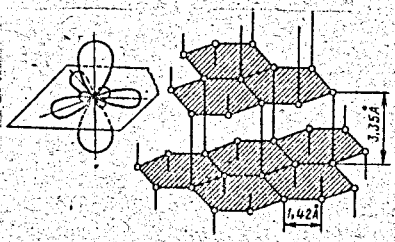


Рис. 3.39. Кристалічна структура графіту

атоми вуглецю розташовані в паралельних площинах, які знаходяться між собою на відстані 3,35 Å. Кожний атом вуглецю в цих площинах розташований один від одного на відстані 1,42 Å і зв'язаний σ- та σ-зв'язками, тоді як між площинами атоми вуглецю зв'язані делокалізованими π-орбіталями. Така будова графіту пояснює його фізико-хімічні властивості.

Перебудовуючи кристалічну гратку в реакторі високого тиску і температури, одержують алмаз, який має також тетраедричну структуру /рис. 3.38/.

У Київському науково-дослідному інституті надтвердих матеріалів розроблена технологія одержання штучних алмазів. Безумовно, що здійснення синтезу алмазів є видатним досягненням сучасної науки та техніки.

Металева гратка характеризується тим, що у вузлах її знаходяться атоми чи іони, хімічний зв'язок між якими здійснюється за рахунок делокалізованих електронів. Ці електрони вільно переміщуються від іона до іона, які вони стягують у даний момент. У наступний момент за законами квантової механіки електрони можуть переміститись до інших іонів. При цьому відбувається спарування електронів з протилежними спінами, що приводить до утворення своєрідних електронних молекул та їх руйнування. Сукупність електронів у таких станах у кристалічній гратці металу називають електронним газом. За допомогою делокалізованих електронів /електронна хмара яких не має сталої спрямованості/ забезпечується зв'язок між іонами і атомами в кристалічній гратці. Отже, хімічний зв'язок у металічній фазі виникає за рахунок спарування електронів, що приводить до перекриття електронних хмар або їх гібридизації, наприклад, для лужних металів можлива sp^3-гібридизація. Але за цих умов немає достатньої кількості електронів, щоб заповнити всі вакантні орбіталі. Тому електрони можуть досить легко переміщатись. Розподіл електронного газу відповідає принципу мінімуму енергії і є таким, що сили відштовхування менші за сили притягання. Таким чином, делокалізовані електрони утворюють хімічні

зв'язки в кристалі і за рахунок досить малих флуктуацій енергії вільно переміщаються по конденсованій фазі.

Така будова металічної гратки добре пояснює фізико-хімічні властивості металів. Однак розміщення частинок металів у кристалічній гратці теж впливає на їх властивості. Перш за все, металічна гратка характеризується високим координаційним числом К, починаючи з 8.

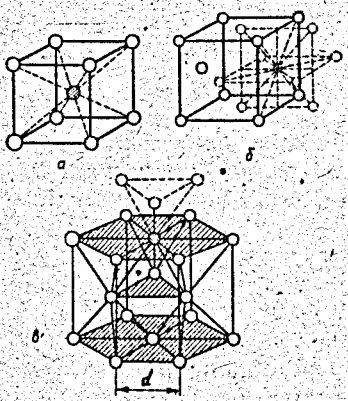


Рис. 3.40. Металеві гратки

Метали мають три найтиповіші кристалічні гратки /рис. 3.40/.

1. Об'ємноцентрова кубічна гратка має такі параметри: К = 8, відстань між центрами атомів дорівнює половині діагоналі куба $\frac{a}{2}\sqrt{3}$. У центрі куба знаходиться ще один атом /рис. 3.40,а/. Густина пакування $\rho = 0{,}68$. Таку гратку мають W, α-Fe, β-Ti, K, Na та ін.

2. Гранецентрована кубічна гратка має велике координаційне число: К = 12, відстань між центрами атомів дорівнює половині діагоналі грані $a/2$. У центрі грані знаходиться один атом /рис. 3.40,б/. Густина пакування $\rho \sim 0{,}74$. В такій формі кристалізуються Cu, Ni, Pb, γ-Fe та багато інших металів.

3. Гексагональна гратка має такі параметри: К = 12, відстань між центрами атомів дорівнює стороні правильного шестикутника. Основа призми має висоту 1,63 Å /рис. 3.40,в/. В кожній вершині цієї призми буде атом, $\rho = 0{,}74$. Таку кристалічну гратку мають кристали Mg, Be, Zn, α-Ti та ін.

3.6.5. Енергія кристалічної гратки. Вільна енергія речовини у кристалічному стані менша, ніж в інших можливих станах. Це значить, що модифікація кристалічної гратки найстійкіша й відповідає закону мінімуму енергії. Хімічні зв'язки у твердому тілі розподіляються найбільш доцільно. Їх колективна дія дещо ускладнюється силами притягання та відштовхування більш високих порядків: другого, третього та ін. Однак енергію кристалічної гратки можна обчислити, виходячи з теорії хімічного зв'язку.

Енергією кристалічної гратки називають таку кількість енергії, яку необхідно витратити, щоб розірвати всі хімічні зв'язки у кристалічній гратці, а її складові частинки розвести на таку відстань, де сили взаємодії між ними будуть дорівнювати нулю. Енергія розриву хімічного зв'язку дорівнює його енергії і виражається для однозарядних іонів формулою /3.41/.

Щоб одержати енергію одного моля кристала, необхідно помножити вираз /3.41/ на число Авогадро $\mathcal{N}$ і z_j зарядних іонів. При цьому одержимо формулу

$$E_к = \frac{z_i z_j N e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \qquad /3.58/$$

яка повинна виражати енергію кристалічної гратки. Однак виявилось, що в результаті взаємодії сил вищих порядків енергія кристалічної, наприклад, іонної гратки буде більшою на величину M:

$$E_к = \frac{M z_i z_j N e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \qquad /3.59/$$

де $E_к$ – енергія моля кристалічної гратки; M – стала Маделунга, яка характеризує розміщення іонів у просторі.

Вперше M обчислив Маделунг для багатьох типів кристалів, для кубічних кристалів значення сталої Маделунга подано в табл. 3.8.

Енергія кристалічної гратки, обчислена за формулою /3.59/, досить добре узгоджувалась з енергіями дисоціації кристалів, які визначали експериментально, проводячи цикл Борна – Габера.

Для $NaCl$ цикл можна подати так:

$$\begin{array}{ccccc} Na^{\circ}_{(тв)} + \frac{1}{2}Cl^{\circ}_{2(г)} & \xrightarrow{E_{суб} + \frac{1}{2}E_{дис}} & Na_{(г)} + Cl_{(г)} \\ \downarrow \Delta H & & E_i \downarrow \quad \downarrow -E_{сп} \\ NaCl & \xleftarrow{E_к} & Na^{+} + Cl^{-} \end{array}$$

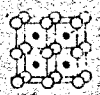
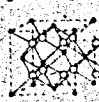
На основі закону збереження матерії одержуємо

$$E_к = \Delta H + E_{суб} + \frac{1}{2}E_{дис} + E_i - E_{сп},$$

де ΔH – енергія утворення $NaCl$; $E_{суб}$ – енергія сублімації; $E_{дис}$ – енергія дисоціації; E_i – енергія іонізації; $E_{сп}$ – енергія захвату електрона. Теоретичне значення $E_к$ $NaCl$ становить 766 кДж/моль, а експериментальне за циклом Борна – Габера дорівнює 776 кДж/моль.

Таблиця 3.8

Значення сталої Маделунга для деяких кристалів

Тип кристала	M	Структура кристала
NaCl	1,747558	
CsCl	1,762670	
ZnS	6,5221	
CaF_2	5,03878	
Cu_2O	4,3224	

Це дозволяє стверджувати, що хімічні зв'язки у твердих тілах визначають природу кристалічної речовини, а енергія кристалічної гратки є основним її параметром. Формально можна визначити енергію кристалічної гратки як суму енергій нормальних коливань складових частинок кристалічної гратки /фононів/

$$E_k = \sum_{i}^{3NN_0} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) h\nu_i ,$$

де N – число елементарних комірок у кристалі; N_0 – число частинок у цій комірці; $h\nu_i$ – фонон, порція енергії, яка зумовлює коливання n_i частинки кристала. Як фотони, так і фонони підлягають законам статистики. В формулі враховано три ступеня свободи, але відсутня хімічна характеристика, яку можна ввести через середнє число фононів n і на основі розподілу Бозе – Ейнштейна

$$n_i = \frac{1}{e^{(E_i-\mu)/RT}-1}, \qquad /3.60/$$

де E_i – енергія частинки в цьому стані; μ – хімічний потенціал, фізичний зміст якого розглянуто в підрозд. 4.4. Отже, статистикою колектива керують, перш за все, хімічні сили між частинками в кристалі.

3.6.6. Реальні кристали та їх дефекти. Кристали, які відповідають всім вищеописаним властивостям, відносять до ідеальних кристалів. Перш за все вони характеризуються точною просторовою періодичністю розміщення частинок у просторі, а отже, мінімумом енергії.

Таким чином, ідеальним кристалом називають кристал, всі атоми якого займають положення у просторі з мінімальною енергією та в усіх точках якого зберігається напрямок кристалографічних осей. Структура реальних кристалів завжди відхиляється від ідеальних. Тому часто важко визначити, якою повинна бути структура реального кристала. В реальних кристалах спостерігаються дефекти їх кристалічних граток. Дефекти виникають через різні причини: теплові флуктуації в кристалі, порушення хімічних зв'язків, втілення в кристалічну гратку інших атомів, порушення технології формування кристалів тощо.

При утворенні кристалів виникають дефекти I та II родів. Дефекти II роду – це грубі дефекти, або макродефекти: пустоти, тріщини, піттінги, що виникають у результаті недосконалості технологічних процесів, наприклад, лиття або зварювання металів. Дефекти I роду – це дефекти точкові, лінійні та об'ємні, які досить сильно впливають на фізико-хімічні властивості кристалів. По суті їх можна віднести до мікродефектів, хоча вони можуть займати значну область реального кристала. Реальні кристали – це сукупність атомів, які утворюють просторову мозаїку, що складається з деякого числа блоків правильної структури. В реальних кристалах хімічні зв'язки в чистому вигляді майже не трапляються, а відбувається утворення двох або більше типів хімічних зв'язків. Один із зв'язків домінує і в цілому визначає структуру та властивості реального кристала. Порушення хімічних зв'язків дезорієнтує атоми, що викликає різні види дефектів.

Точкові дефекти виникають у результаті порушення правильного розташування частинок у вузлах кристалічної гратки. При цьому виникають порожні вузли кристалічної гратки – вакансії, в яких хімічні зв'язки між частинками, безумовно, послаблені. Точкові дефекти мають властивість переміщатись у бік великих напружень, а градієнт їх

концентрації посилює цей процес. Якщо $\mathcal{E}_i \gg kT$, то рівняння /3.60/ переходить у рівняння Больцмана

$$C = Ae^{-\mathcal{E}_i/RT}, \qquad /3.61/$$

де C – концентрація дефектів у кристалічній гратці; A – число однакових міжвузлових величин, віднесених до одного атома кристалічної гратки; $\mathcal{E}_i$ – енергія утворення дефектів кристалічної гратки. Дефекти за Френкелем виникають під впливом енергії $\mathcal{E}_\varphi$. За рахунок цієї енергії частинка кристалічної гратки, долаючи енергетичний бар'єр, переходить у міжвузля, утворюючи вакансії у вузлах, дислокації у міжвузлях або дефекти Френкеля /рис. 3.41,б/.

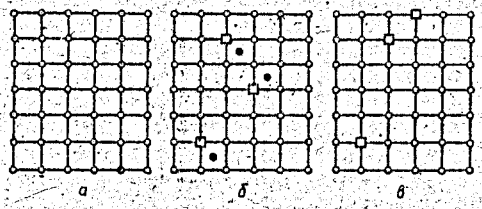


Рис. 3.41. Точкові дефекти кристалів: а – ідеальна гратка; б – вакансії за Френкелем; в – вакансії за Шотткі

Дефекти за Шотткі виникають під впливом енергії $\mathcal{E}_\omega$, якої досить для того, щоб лише вибити частинку з поверхні вузла кристалічної гратки (частинки ніби випаровуються, рис. 3.41,в). Зрозуміло, що в реальному кристалі можуть бути дефекти цих двох видів.

Вакансія може переміщуватись у глибину кристала за рахунок перепаду хімічного потенціалу в різних точках кристалічної гратки. Джерелом таких вакансій є різні невдосконалення будови кристалів: зерна, блоки, тріщини, тобто певні межі поділу. Саме під впливом температурних флуктуацій на межі поділу виникають вакансії Шотткі.

Слід зазначити, що для утворення дефектів Френкеля необхідна ще додаткова енергія для переміщення частинок у міжвузлі, що приводить до деформації гратки на цій ділянці, тому $\mathcal{E}_\varphi > \mathcal{E}_\omega$.

Точкові дефекти істотно впливають на електричні та фізико-хімічні властивості кристалів, а лінійні дефекти змінюють механічні властивості.

Внутрішні напруження часто призводять до утворення лінійних дефектів. Лінійні дефекти виникають під час кристалізації речовин при наявності градієнта температур, а також під дією зовнішньої сили, що деформує кристал. Лінійні дефекти характеризуються порушенням закономірного розташування атомних площин. Ці дефекти завжди можна визначити вздовж кристалографічної осі /рис. 3.42/.

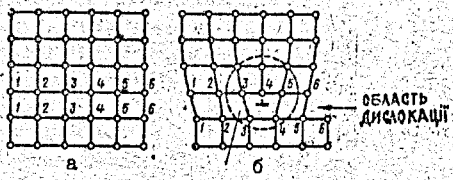


Рис. 3.42. Реальна структура кристала /а/, лінійні дислокації /б/

По суті це є лінійні дислокації з істотним порушенням розташування площин частинок кристала. Часто спостерігаються гвинтові дислокації /рис. 3.43,а /, де площини немов би зливаються між собою так, що важко визначити їх дислокацію. Однак видно, що дислокація відбувається в площині Р так, що площина 2 перпендикулярна площині Р, збігається з площиною 1, а 3 – з 2 тощо.

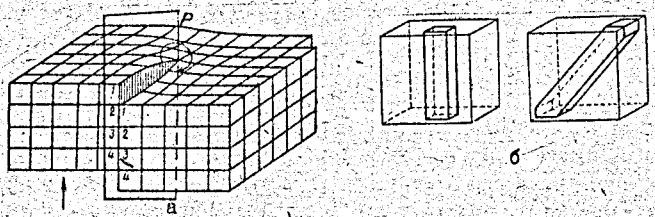


Рис. 3.43. Гвинтова дислокація кристалів /а/; анізотропія кристалів /б/

Об'ємні дефекти – це цілі об'єми розорієнтованого кристала. В цьому випадку порушення сягає за межі двох площин. Такий випадок може виникнути в результаті об'єднання двох або більше кристалів, що утворюють полікристалічне тіло. Це значить, що полікристали скла-

даються з окремих монокристалів, які характеризуються певним напрямком кристалографічних осей.

У природі в основному трапляються полікристалічні речовини, але мають місце і їх монокристали, наприклад, монокристали гірського кришталю, розміри якого інколи досягають кількох метрів. Природно, що у полікристалічних тіл міцність менша.

При будь-якій температурі розподіл енергії між частинками речовини, а також твердого тіла є нерівномірним. Атоми, які мають достатній запас енергії, можуть виходити з положення рівноваги, долаючи потенціальний бар'єр і переходячи в новий енергетичний стан. При цьому формуються дислокації, вакансії, напруження тощо. При одній і тій самій температурі дефектів Френкеля буде менше, ніж дефектів Шотткі. Як видно з формули /3.61/, число дефектів залежить від енергій E_φ та E_ω, якими в основному визначаються властивості кристалічних речовин.

Треба зазначити, що дефекти Френкеля мають тенденцію утворюватись у кристалах бінарних сполук і сильно відрізняються своїми розмірами, наприклад, в іонних кристалах KCl, $AgCl$, а також у розчинах втілення /для сталі $\gamma_C = 0{,}077$, $\gamma_{Fe} = 0{,}126$ нм/.

Безумовно, що від числа дефектів залежать механічні та фізико-хімічні властивості кристалів. Енергія кристалічної гратки є фундаментальною властивістю твердого тіла. Тільки кристалічні тіла є твердими тілами.

Найважливіші властивості кристалів: дифузія частинок у кристалах, міцність, ізотропія та анізотропія, ізоморфізм та поліморфізм.

Лінійні та точкові дефекти - рухливі. Рухливість їх залежить від градієнта концентрації і визначається першим законом Фіка.

$$j = -D\frac{dC(x)}{dx} = -D\,\mathrm{grad}\,C(x). \qquad /3.62/$$

Коефіцієнт пропорційності D називається коефіцієнтом дифузії і виражається в метрах квадратних на секунду /$м^2/с$/ або в сантиметрах квадратних на секунду /$см^2/с$/. Знак "-" у формулі означає, що потік направлений по координаті X в сторону зменшення C. По суті рівняння /3.62/ описує явище стаціонарної дифузії.

Якщо поширення дефектів змінюється в часі, то їх рухливість або дифузію в нестаціонарних умовах треба вивчати за допомогою другого закону Фіка:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \mathcal{D}\,\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \qquad /3.63/$$

Розв'язуючи це рівняння при певних початкових та граничних умовах, наприклад:

$$x=0,\quad t>0,\quad C(0,t)=C_0;$$

$$x>0,\quad t=0,\quad C(x,0)=0, \qquad /3.64/$$

дістанемо

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(x/2\sqrt{\mathcal{D}t}\right), \qquad /3.65/$$

де C_0 – кількість дифундуючих частинок, локалізованих у площині x_0 на початку дифузії:

$$1-\operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{\mathcal{D}t}} = \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{\mathcal{D}t}},$$

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-z^2}dz.$$

– інтеграл функції похибок Гаусса.

По суті, /3.63/ дає змогу розглядати нестаціонарну дифузію і розподіл дифундуючих частинок C у момент часу t. Механізм стаціонарної і нестаціонарної дифузії у твердих тілах подібний. Атоми або іони у міжвузлях переміщаються в кристалічній гратці, щоб зайняти положення з мінімумом енергії, в якому хімічні зв'язки найміцніші.

Дифузія відбувається завдяки градієнту концентрації dc/dx. При цьому має місце переміщення частинок кристала і вирівнювання їх концентрацій, а значить і властивостей тіла в об'ємі. У твердих тілах, що мають мізерну кількість домішок, дифундують власні атоми або іони, і така дифузія називається самодифузією.

Отже, розглянуто явище дифузії в напрямку координати x, але треба зазначити, що фактично вона відбувається в усіх напрямках. Тіла, в яких властивості однакові в усіх напрямках, називаються ізотропними. Анізотропними тілами називаються тіла, властивості яких залежать від напрямку. Це добре показано на рис. 3.43, б, де зображена схема двох брусків однакової товщини, але вирізаних у різних напрям-

ках. Міцність на розрив бруска, вирізаного паралельно граням /100/, дорівнює 1 кг, а міцність бруска, вирізаного у напрямку діагоналі /110/ – 2,5 кг. Аналогічно змінюються оптичні, електричні та інші властивості. Так, анізотропія кристалів приводить до того, що показник заломлення кристала залежить від напрямку поширення світла та від орієнтації вектора електричних та магнітних полів.

Пояснюється це тим, що внаслідок виникнення хімічних зв'язків різної довжини частинки кристала по відношенню до напрямку розташовані по-різному. Чим більш симетричний кристал, тим більш ізотропними будуть його властивості. Отже, анізотропність залежить від симетрії.

Однако необхідно зробити висновок: фізико-хімічні та електричні явища в кристалах залежать у першу чергу від природи хімічного зв'язку. Саме хімічний зв'язок встановлює певні геометричні форми, певні структурні одиниці. Співвідношення однакових структурних одиниць $NaCl$ та $CsCl$ приводить до утворення різних типів структур: куб із центрованими гранями – $NaCl$ і об'ємноцентрований куб – $CsCl$. Отже ці дві речовини істотно відрізняються своєю будовою. Існують речовини, що мають різний хімічний склад, але однакову будову. Такі речовини називаються ізоморфними, а ізоморфізмом називається здатність речовин утворювати змішані кристали з іншими речовинами, наприклад, $Al_2(SO_4)_3$; K_2SO_4; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ тощо. Ці речовини попарно дають змішані кристали досконалої будови. Часто трапляються випадки, коли одна речовина утворює кілька кристалічних форм, зокрема, олово, кремнезем SiO_2, глинозем Al_2O_3, вуглець та ін.

Одна форма кристалу під впливом умов може переходити в іншу, наприклад, графіт у алмаз. Явище, коли одна й та сама речовина існує в різних кристалічних формах, називається поліморфізмом. Металеве олово, що має тетрагональну будову, вже при температурі 13,2 °С переходить у сіре з модифікацією кубічної гратки. При цьому різко змінюються властивості й сіре олово набуває напівпровідникових властивостей.

3.6.7. Зонна теорія кристалічних тіл. Енергетичні спектри в кристалах обґрунтувала сучасна зонна теорія, яка пояснила електричні властивості металів, напівпровідників та діелектриків, а також роботу різних технічних пристроїв, елементну базу сучасної техніка. В підрозд. 3.1 розглянуто структуру вільних атомів. Однак у природі та техніці такі окремі атоми майже не існують. Вони колективізуються,

утворюючи, як ми знаємо, молекули та кристалічні речовини. Утворення колективу приводить до перебудови енергетичних орбіталей, бо атоми або молекули вже не є самостійними системами. При зближенні двох атомів їх електричні поля ядер та електронів взаємодіють між собою. Внаслідок зближення, наприклад, атомів натрію до відстані $z = a$, яка є параметром гратки кристала натрію, електрони атомів будуть відокремлюватись один від одного потенціальним бар'єром, що запобігає вільному переходу електронів від одного атома до іншого. Якщо далі стискувати кристал, не порушуючи симетрії, до відстані $z = a'$, то атоми потраплять в електричне поле один одного, що впливає на стан орбіталей $1s$, $2s$, $2p$ та $3s$ і відповідно на енергетичні спектри. При цьому хвильові функції електронів у кристалі перекриваються настільки, що утворюють електронну хмару практично однакової густини. Слід зазначити, що цю властивість набувають не тільки валентні електрони, а й електрони всіх інших орбіталей і навіть $1s$. Безумовно, що така картина спостерігається під час утворення кристала з атомів. Виникає умова тунельного переходу електронів через потенціальний бар'єр. Імовірність такого переходу буде тим більша, чим сильніше перекриваються електронні хмари. У зв'язку з цим електрони можуть вільно переміщатися в кристалі як у певній ємкості, що дає можливість розв'язати рівняння Шредінгера і визначити хвильову функцію вільного руху електрона

$$\psi = Ce^{-i(kz+\omega t)}, \qquad /3.66/$$

де C – стала; k – хвильовий вектор, який вказує напрямок хвильового руху електрона $k = 2\pi/\lambda$; k набирає позитивних і негативних значень, що відповідає хвилям електронів, які рухаються в протилежних напрямках; λ – довжина хвилі; z – радіус-вектор у кристалі; ω – частота; t – час. При зближенні двох атомів поведінку їх електронів на орбіталях можна розглядати як осцилятори радіотехнічних контурів LC. Енергія таких осциляторів, згідно з рівнянням Шредінгера

$$E = \frac{h^2k^2}{8\pi^2 m}, \qquad /3.67/$$

де m – маса електрона. Звідси, ефективна маса електрона

$$m_e = \frac{h^2}{4\pi^2}\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1}.$$

На рис. 3.44 показана залежність енергії від квадрата хвильового вектора k. Коли k прагне до нуля, то енергія орбіталей буде зменшуватись.

Якщо взяти N атомних орбіталей, то це приведе до того, що різниця між ними буде мала і утвориться суцільна зона, яку називають дозволеною зоною. Модель вільних електронів пояснює природу явища провідності кристалічних тіл в ідеальному випадку.

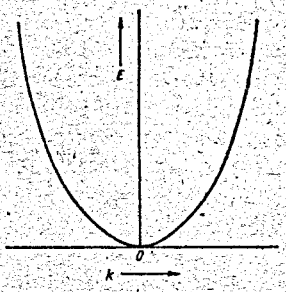


Рис. 3.44. Залежність енергії електрона від хвильового вектора k

Коли врахувати, що k має квантований характер і рух електрона здійснюється у кристалі, можна показати виникнення забороненої зони.

Згідно з рівнянням /3.43/ $n\lambda = 2d\sin\pi$ 90^0 дифракція відбувається при $\lambda = 2d/n$, тобто повна дифракція відбувається при $k = n\pi/d$. Електрони, що мають таку довжину хвиль, не можуть переміщатись у кристалічні гратці. Тоді із /3.67/ випливає умова дозволу

$$E = \frac{n^2 h^2}{8 m_e d^2} \qquad /3.68/$$

в межах $-\pi/d < k < \pi/d$, яка складає енергетичну зону кристалічної речовини – дозволену зону.

У точках $k = \pi/d$ і $k = -\frac{\pi}{d}$ спостерігається розрив енергії, як це показано на рис. 3.45.

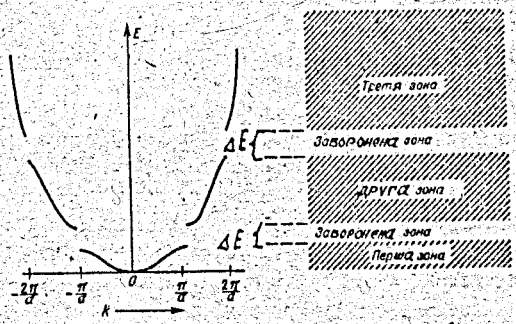


Рис. 3.45. Залежність енергії електронів від k та заборонені зони

При цих значеннях параметра k має місце зона заборонених енергій, яку називають забороненою зоною. Такий стан поширюється на весь кристал, який складається з N атомних орбіталей.

Механізм утворення енергетичних зон пояснюється перетворенням енергетичних шарів атомів у процесі формування кристалів.

На рис. 3.46 показано, що в результаті зближення N атомних орбіталей вони розщеплюються N-кратно, утворюючи поза ними енергетичні зони. Якщо орбіталь визначається $2\ell + 1$, то вироджена відповідної її зони буде мати $(2\ell+1)N$ станів, що фактично відрізняються між собою $E/(2\ell+1)N$ енергією порядка 10^{-23} еВ. Утворюються дозволені зони; нижню дозволену зону називають валентною, а верхню, яка відокремлена забороненою зоною ΔE, - зоною провідності. Електрони валентної зони можна перевести в зону провідності. Саме це є найбільш загальною властивістю напівпровідників.

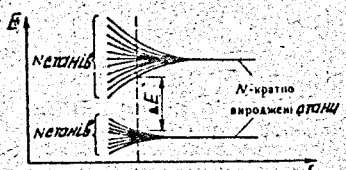


Рис. 3.46. Розщеплення орбіталей при утворенні кристала та ΔE забороненої зони

Доведено, що розщеплення залежно від r найефективніше буде відбуватися за рахунок зовнішніх і особливо валентних електронів, що складають валентну зону. Саме завдяки цим електронам за механізмом молекулярних орбіталей і утворюються хімічні зв'язки в кристалах. Таким зонним станом кристалічних речовин пояснюються електричні властивості. Зовнішнє електричне поле змінює енергію орбіталей у зоні розміщенням їх згідно з силовими лініями електричного поля і в кінцевому рахунку, переносом їх у бік зменшення дії електричного поля.

Якщо зона повністю заселена електронами, то число електронів, які рухаються у полі, дорівнює числу електронів, що рухаються у прямому та протилежному напрямках. При цьому рух електронів не може бути прискореним, оскільки електрони не здатні подолати заборонену енергетичну зону. Такі матеріали називають діелектриками.

Зонна теорія віддзеркалює той факт, що кожний електрон кристала обмежений діапазоном енергії тієї зони, де він здійснює свій рух. Внутрішні електрони взаємодіють слабкіше, а зовнішні - сильно. Вільне переміщення електронів у кристалі дорівнює груповій швидкості поширення в кристалі електронних хвиль

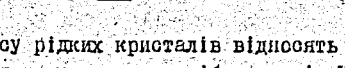
$$v = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}, \qquad /3.69/$$

Якщо t – час, за який електрон перебігає від атома до атома, то для $1s$ електронів натрію при $a = 4{,}3 \cdot 10^{-10}$ м $v = \frac{a}{t} = 10^{-14}$ м/с, а для $3s$ електронів $v = 4 \cdot 10^{5}$ м/с, тобто валентні електрони рухаються швидко і складають електронний газ металу.

Формування кристала нагадує утворення молекул. За принципом Паулі в кожній комірці орбіталі можуть максимально перебувати лише два електрони. Зрозуміло, що кількість електронів у молекулі AA вдвічі більша, ніж в окремому атомі, тобто кількість орбіталей також подвоюється порівняно з їх числом в окремому атомі і тому зростає N-кратно.

3.6.8. Рідкі кристали. Крім чотирьох агрегатних станів речовини існує ще один проміжний стан – рідкі кристали, властивості яких подібні властивостям кристалів і рідини. Звичайно, вони мають і притаманні тільки їм властивості. Даний стан речовини названо мезоморфним, тобто проміжною структурою. Всі рідкі кристали володіють властивістю подвійного заломлення світла, що характерно для більшості кристалів, а за своїми механічними властивостями нагадують у більшості випадків клей або скло. Рідкі кристали розділяють на три класи /за Жоржем Фріделем/.

До першого класу відносять смектичні речовини /назва походить від грецького слова "смегма" – мило/. Вони складаються з молекул сигаркової форми, що орієнтовані паралельно одна одній /рис. 3.47,а/ і утворюють ряди смектичних шарів. До смектичних речовин належать деякі органічні сполуки, наприклад, на основі n-оксіазобензолу, молекули якого досить видовжені і прагнуть розміститись у певному порядку.



До другого класу рідких кристалів відносять нематичні кристали /нема – нитка/, структура яких подібна нитці. Нематичні кристали /ниткоподібні структури/ менше впорядковані, ніж смектичні кристали /рис. 3.47,б/.

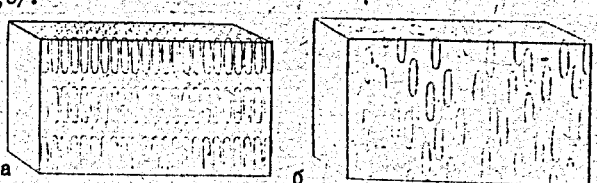
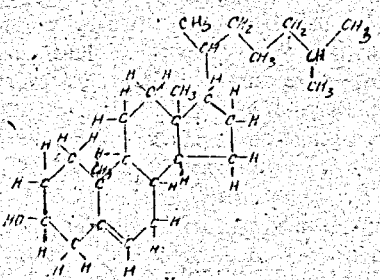


Рис. 3.47. Рідкі кристали: а – смектичні, б – нематичні



Холестерин

До третього класу рідких кристалів відносять холестеричні кристали, будова яких характерна для багатьох речовин, що мають в основі холестерин.

Рідкі кристали існують у певних межах температур. Їм притаманна поява кольору під впливом механічних, електромагнітних, хімічних та температурних змін, що дає можливість широко використовувати їх у сучасній електроніці.

Важливою властивістю рідких кристалів є їх термочутливість. Термочутливі рідкі кристали – це перш за все холестеричні кристали.

Дослідження останніх років показали, що температурні властивості їх дуже залежать від будови молекул кристалів. Це дає можливість синтезувати чутливі до температури рідкі кристали. Молекули в холестеричних рідких кристалах утворюють мономолекулярні шари, які паралельні між собою. Однак всі молекули одного шару знаходяться під деяким кутом до осей молекул другого шару так, що холестеричні кристали можна розглядати як закручені нематики, тобто вони є немов би похідними нематичних рідких кристалів. В основному це плоскі молекули з боковим відгалуженням метильних груп, які можуть розміщуватись зверху і знизу площини молекули. Отже, керуючись кроком гвинта, пакети молекул-шарів утворюють твіст-текстуру, тобто регулярні тривимірні структури спіральної форми. Такі структурні утворення легко переміщуються одна відносно одної і мають властивості рідин і кристалів, тобто дають холестеричну мезофазу. Тому холестеричні рідкі кристали виділені в окремий тип фази.

Обидві групи рідких кристалів можна було б віднести до одного типу мезофази. Однак холестеричні рідкі кристали – особлива група рідких кристалів, які відрізняються від інших груп кристалів фізико-хімічними та оптичними властивостями.

Холестерики дають три види текстур: гомеотропну, конфокальну, плоску. Вони відрізняються між собою за різними ознаками, наприклад, мезофаза холестеричних кристалів з являється у вигляді каламутної маси, яка забарвлена в блідо-голубий колір. Остання властивість зв'язана з фазовим станом і характерна для гомеотропної текстури в однорідним орієнтуванням найдовших осей молекул, розміщених паралельно осі y. При конфокальній текстурі напрямок буде інший.

Часто при зміні температури одна текстура може переходити в іншу. Плоска текстура в білому світлі забарвлена всіма кольорами райдуги. Забарвлення холестерично рідких кристалів залежить від кута спостереження. Однак відомі випадки, коли холестеричні рідкі кристали плоскої текстури не мають забарвлення.

Особливі оптичні властивості проявляються при пропусканні лінійчасто-поляризованого світла через шар холестеричної цезофази перпендикулярно до молекулярних шарів. При цьому напрямку коливання світлової хвилі повертається вліво чи вправо. Причому кут обертання площини поляризації прямо пропорційний товщині шару речовини, тобто рідкі кристали відрізняються сильною оптичною активністю. Так, оптично активні холестеричні рідкі кристали обертають площину поляризації на кут 18000^0 на 1 мм. Це відповідає 50 обертам на 1 мм.

У деяких холестеричних рідких кристалів кут обертання складає $60000-70000^0$ на 1 мм.

Найважливішою оптичною властивістю рідких кристалів є коловий дихроїзм. Він виявляється у тому, що при проходженні білого світла через холестеричну речовину воно ділиться на два компоненти: один електричний вектор повертається за годинниковою стрілкою, другий – проти; перший компонент пропускається, а другий – відбивається. На рис. 3.48 відображено явище колового дихроїзму.

Ця властивість і зумовлює характерне райдужне забарвлення рідких холестеричних кристалів при освітленні білим світлом.

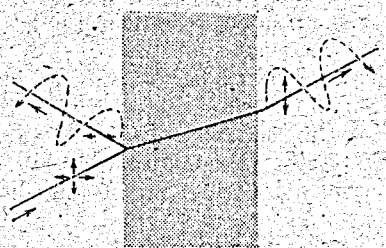


Рис. 3.48. Коловий дихроїзм

Забарвлення холестеричних рідких кристалів залежить від будови речовини, кута падіння світла й температури.

Міжмолекулярна структура холестеричної речовини тонко урівноважена силами Ван-дер-Ваальса. Ця рівновага легко порушується під дією малих збурень. Останні приводять до помітних змін оптичних властивостей: відбиття і пропускання світла, колового дихроїзму і подвійного променезаломлення. Ці властивості змінюють забарвлення холестеричних рідких кристалів, тобто виникає зафарбування в холестеричній речовині при зміні температури.

На основі кристалів, які випускає промисловість, можна виготовити різні термоіндикатори з товщиною шару рідких кристалів до 10 μ на чорній підкладці.

Колоїдний дихроїзм у вузькому інтервалі хвиль визначається довжиною кроку спіралі холестеричних похідних. Тому, використовуючи набір сумішей, можна одержати порівняно широкий температурний діапазон з точністю відрахунку температури 0,01 °С.

Причому мінімальну різницю температур, яку можуть фіксувати холестеричні кристали, визначають за формулою

$$\Delta T = T\sqrt{k/C}, \qquad /3.70/$$

де ΔT – мінімальна різниця температур; T – температура; k – стала Больцмана; C – питома теплоємкість холестеричної суміші.

Таким чином, холестеричні рідкі кристали дозволяють визначати безперервну зміну температури, вимір температури по всій поверхні та градієнт температур, викликаних тепловим джерелом.

Важливе значення при формуванні термоіндикаторів із рідких кристалів має підкладка. При цьому плівка рідкого кристала міцно зв'язується з поверхнею підкладки. В даному випадку підкладкою може бути стінка термоперетворювача. Енергія зв'язку рідких кристалів з підкладкою близько 10^{-2} еВ.

Енергію зв'язку і напрямок взаємодії визначають міжмолекулярні сили, які виникають на межі поділу фаз. На цій межі проходить хемосорбція, електрохімічні процеси, випромінювання, які дозволяють визначити стан поверхні рідких кристалів. Це особливо має значення тоді, коли рідкі кристали поміщаються в електричне поле між електродами для фіксування інформації.

В основі використання рідких кристалів має місце залежність їх властивостей від зовнішніх факторів: температури, тиску, електромагнітних полів. В основному використовуються оптичні властивості, а саме: світлопропускання, відбиття, розсіювання та інші, які залежать від зовнішніх впливів, і, зокрема, від електричного поля. Електричні поля викликають ефекти, які називаються електрооптичними. Ці ефекти можна спостерігати в комірках, що складаються з двох паралельних площин, тонкий шар 4–40 μ між якими заповнюється рідким кристалом. Пластини виготовляються із скла, на внутрішню частину їх наносяться прозорі електроди із оксидів індію або олова, які називаються поляроїдами. Така комірка працює в світлі, що проходить крізь неї.

При роботі у відбитому світлі другий електрод виготовляють із дзеркальною поверхнею із срібла, нікелю або алюмінію. У комірці електрооптичний ефект виникає внаслідок взаємодії електричного поля з кристалами, які під його впливом орієнтуються поздовж або впоперек на-

прямку поля. Залежно від поляризування молекул та у зв'язку з анізотропією рідких кристалів проявляються оптичні властивості, що візуально фікоуються, наприклад, появою певного забарвлення. Зміна орієнтації молекулярних осей та викривлення оптичних осей рідких кристалів під дією електричного поля дістали назву ефекта Фредерікса. В такому випадку нематичні кристали у звичайному світлі набирають молочного забарвлення. У холестеричних кристалах електричне поле не тільки орієнтує молекули, але й розгортає спіраль, немов би перетворює холестеричний кристал у нематичний. Кристали при цьому можуть стати прозорими. Однак можливий інший механізм, коли виникає так званий твіст-ефект: кристали втрачають здатність повертати площину поляризації світла під впливом електричного поля. При відключенні напруги, якщо не відбулась деструкція рідких кристалів, властивості їх відновлюються. Такі властивості рідких кристалів дали можливість використовувати їх у різних галузях науки і сучасної техніки: медицині, біології, кібернетиці та ін.

У мікроелектроніці інтерес до рідких кристалів викликається мініатюризацією електронних приладів, які є складовими частинами дисплейно-мікрохвильової та лазерної техніки, термографії.

4. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічних реакцій відомо надто багато, і всі вони мають спільну рису, яка полягає у руйнуванні старих та утворенні нових хімічних зв'язків. Виходячи з цього, дамо визначення: хімічними реакціями називаються процеси перетворення речовин, під час яких відбувається розрив старих та утворення нових хімічних зв'язків у молекулах. Хімія вивчає реакції, виходячи з макроскопічних явищ, на основі уявлень про властивості молекул, атомів, електронів та ядер. Безумовно, ці частинки певним чином переблгають. Цей перебіг складає основу кінетики хімічних процесів. Одні реакції відбуваються самочинно з виділенням значної кількості енергії. Друга група реакцій відбувається лише при значному нагріванні або охолодженні.

4.1. Енергетика хімічних реакцій

4.1.1. Теплові ефекти хімічних реакцій і внутрішня енергія. У результаті хімічних реакцій йде виділення або поглинання теплоти. Це відбувається за рахунок утворення і розриву зв'язків між атомами,

що приводить до утворення нових хімічних сполук, які за певних умов перебувають у вигідному енергетичному стані. Таким чином, утворення теплоти зв'язане з перебігом реальних процесів у тих чи інших системах. Перебіг теплоти здійснюється за різними механізмами: в результаті випромінювання, конвекції та теплопровідності. Кількість теплоти визначається за зміною температури, яка характеризує рух молекул та атомів. Кількість теплоти виражається в калоріях або джоулях. Калорія – це кількість теплоти, що необхідна для нагрівання одного грама води на один градус Цельсія. Хоч це визначення приблизне, воно нам дає чітке уявлення про калорію як одиницю енергії. У СІ кількість теплоти виражається у джоулях. Одна калорія еквівалентна 4,18 Дж. (1 кал $\approx$ 4,18 Дж.) Тому теплові ефекти хімічних реакцій вимірюють в джоулях або калоріях.

Під час хімічних реакцій енергія вилучається або поглинається в різних формах, але обов'язково в еквівалентних кількостях. Так, під впливом кванта $h\nu$ йде розклад галоїду срібла, а в рослинах – заоювення CO_2 тощо. При фотохімічних процесах може вилучатись енергія у вигляді світла, що дає можливість побудувати джерело когерентного випромінювання /лазер тощо/. Саме тому на сучасному етапі науково-технічного прогресу енергія хімічних реакцій має надзвичайно широке застосування. У процесі реакції відбуваються енергетичні зміни.

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 + Q,$$

які характеризуються кількістю теплоти Q. При цьому кількість енергії не вичерпалась і це показує наступна реакція

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 + Q.$$

Отже, речовина має певний запас енергії, яку називають внутрішньою енергією U. Внутрішня енергія – це повний запас енергії системи без гравітаційної енергії. Внутрішня енергія складається з енергії поступального, коливного і обертального руху частинок, тобто з кінетичної енергії частинок, а також потенціальної, зумовленої силами притягання, відштовхування і ядерними силами, що діють у ядрах атомів. Внутрішня енергія залежить від маси і стану системи. Стан системи, який визначається за допомогою трьох параметрів: V – об'єму, P – тиску і T – температури, в цілому $U = f(P, V, T)$. Абсолютне значення внутрішньої енергії визначити неможливо, тому що енергія і маса складають єдність вічно рухомої матерії, з якої неможливо якимось

способом вичерпати всю енергію. Однак можна точно визначити зміну внутрішньої енергії, якщо система переходить з одного стану в інший (рис. 4.1). Системою називається відокремлена для вивчення частина матерії.

Рис. 4.1. Зміна внутрішньої енергії

З рисунка видно, що система змінила свою внутрішню енергію при переході з одного стану в інший

$$\Delta U = U_2 - U_1 . \qquad /4.1/$$

Зміна внутрішньої енергії ΔU залежить лише від кінцевого і початкового станів системи і не залежить від шляху проходження цього процесу. Коли б вона залежала від шляху, по якому відбувається процес, то це перечило б першому закону термодинаміки. Термодинаміка - наука про взаємне перетворення різних видів енергії. Саме в цьому напрямку необхідно розглянути деякі аспекти перетворення хімічної енергії в інші види енергії, що є предметом хімічної термодинаміки.

4.1.2. Перший закон термодинаміки і термохімічні закони. Перший закон термодинаміки відкритий у результаті багатовікової діяльності людини. Цей закон, по суті, є законом збереження енергії. Різні види енергії, які характеризують рух матерії, взаємно перетворюються в еквівалентних кількостях. Тому характерною рисою першого закону термодинаміки є встановлення зв'язку між кількістю теплоти Q, яка виділяється або поглинається в процесі роботи системи, і кількістю виконаної роботи A, що в кінцевому рахунку приводить до зміни внутрішньої енергії системи. Аналітичний вираз першого закону термодинаміки має вигляд

$$Q = \Delta U + A$$

або

$$d'Q = dU + d'A, \qquad /4.2/$$

де d' - неповний диференціал.

Теплота, яка витрачається або накопичується системою, йде на зміну внутрішньої енергії і виконання роботи. Тому протягом багатьох століть винахідники дарма намагалися збудувати вічний двигун, який міг би виконувати роботу з нічого. Перший закон термодинаміки ще формулюють так: двигун першого роду - неможливий.

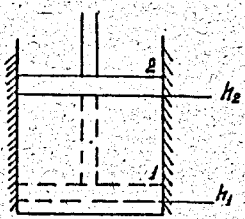


Рис. 4.2. Перетворення хімічної енергії в роботу

Якщо в системі відбувається процес, наприклад у циліндрі під поршнем йде хімічна реакція горіння спирту, то поршень із положення 1 переміщується в положення 2,

$$C_2H_5OH_{(p)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(г)},$$

отже в ізобаричних умовах система може виконати роботу

$$A_p = \int_{h_1}^{h_2} F\,dh \qquad /4.3/$$

або

$$A_p = p(v_2 - v_1). \qquad /4.4/$$

Однак треба мати на увазі, що при зворотних процесах повинна витрачатись така кількість енергії, щоб можна було провести процес стиску газів, тобто скерувати процес у зворотному напрямку. Можна допустити, що саме ідеальний газ має такі властивості.

Використавши вирази /4.1/, /4.2/ і /4.4/, першому закону термодинаміки для ізобаричного процесу надамо вигляду

$$Q_p = u_2 - u_1 + (v_2 - v_1)p \qquad /4.5/$$

чи

$$Q_p = (u_2 + pv_2) - (u_1 + pv_1). \qquad /4.6/$$

Введемо позначення

$$H = u + pv. \qquad /4.7/$$

Як видно, величина H є функцією змінних u, v і T, що характеризує стан системи при ізобаричних процесах і називається ентальпією. З рівняння /4.6/ випливає, що зміна ентальпії визначає тепловий ефект хімічної реакції в ізобаричних умовах

$$Q_p = H_2 - H_1 = -Q = \Delta H. \qquad /4.8/$$

З рівняння /4.4/ випливає, що для ізохоричного процесу $A = 0$, тобто згідно з першим законом термодинаміки

$$Q_v = \Delta u. \qquad /4.9/$$

У цьому випадку система не виконує роботу і відношення

$$\frac{Q_V}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \bar{C}_V \qquad /4.10/$$

називають середньою теплоємкістю при $V = const$. Теплоємкість залежить від температури $C_V = f(T)$ і найчастіше цю залежність обчислюють за допомогою рівняння $C_V = C_{V_0} + C_1 T + C_2 T^2 + \dots$
Значить, $T_2 - T_1$ повинна бути як можна меншою, тоді

$$C_V = \frac{d'Q}{dT}, \qquad /4.11/$$

де знак d' у неповному диференціалі вказує, що кількість теплоти, яка поглинається, залежить не тільки від кінцевого та початкового станів. Якщо система нагрівається в ізобаричних умовах, а робота виконується за рахунок розширення газів $dQ_p = dH$, то рівняння /4.11/ набуває вигляду

$$C_p = \frac{dH}{dT}. \qquad /4.12/$$

Температура значно впливає на теплоємкість. Існує зв'язок між теплоємкістю при сталому об'ємі C_V і теплоємкістю при сталому тиску. Диференціюючи функцію /4.7/ за температурою дістанемо

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}.$$

$dU/dT = C_V$ – теплоємкість при ізохоричних процесах. З рівняння ідеального газу /2.9/ маємо $d(PV)/dT = nR$.
Отже, співвідношення між C_p і C_V для одного моля ідеального газу має вигляд

$$C_p - C_V = R. \qquad /4.13/$$

Для кристалічних тіл ця залежність є більш складною

$$C_p - C_V = T\,\frac{\alpha^2}{\gamma}\,V_0,$$

де α – термічний коефіцієнт розширення твердого тіла; γ – коефіцієнт об'ємного стиснення; V_0 – молярний об'єм при 0 К.
З виразу /4.13/ випливає, що додаткова теплота в ізобаричних умовах необхідна для виконання роботи і вона пропорціональна газовій сталій. Крім того, існує залежність між тепловими ефектами при ізобаричних

та ізохорних умовах. Ця залежність випливає з рівнянь /4.5/, /2.13/ та /4.9/ і має вигляд

$$Q_p = Q_v - RT(n_2 - n_1), \qquad /4.14/$$

де n_2 і n_1 – кількість молів газоподібних речовин після і до реакції. Отже, співвідношення між тепловими ефектами при сталому об'ємі Q_v і при сталому тиску Q_p залежать від різниці Δn.

Для реакції утворення води при 291 К

$$2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(р)$$

$\Delta n = 3$, оскільки з 3 моль газоподібних кисню та водню одержуємо 2 моль води в рідкому стані, об'ємом якої можна нехтувати

$$Q_v = 564{,}13 + 3 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 291 = 571{,}37 \text{ кДж/моль},$$

що добре збігається з експериментальним значенням

$$Q_v = 571{,}68 \text{ кДж/моль}.$$

Із рівнянь /4.8/ і /4.9/ випливає закон Гесса – основний закон термохімії, який вивчає закономірності теплових ефектів хімічних реакцій. Одна з таких закономірностей виражається рівнянням /4.14/. Оскільки величини ΔU і ΔH виразів /4.8/ і /4.9/ не залежать від шляху переходу системи з одного стану в інший, то закон Гесса можна сформулювати в такій формі: тепловий ефект хімічної реакції залежить лише від початкового і кінцевого станів реагуючих речовин та продуктів реакцій, але не залежить від шляху перетворення речовин, тобто не залежить від проміжних стадій реакції. Отже, закон Гесса є наслідком першого закону термодинаміки. Цей закон можна ілюструвати за допомогою реакцій нейтралізації багатоосновних кислот, наприклад:

стадія I – $H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$, $\Delta H_1 = -61{,}65$ кДж

стадія II – $NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$, $\Delta H_2 = -69{,}59$ кДж.

Реакція у дві стадії /разом/

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O, \quad \Delta H = -131{,}24 \text{ кДж}.$$

Таким чином, сума ентальпій I і II стадій $\Delta H_1 + \Delta H_2$ дорівнює ΔH реакції у дві стадії

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H. \qquad /4.15/$$

Значення закону Гесса полягає ще в тому, що за його допомогою можна розрахувати теплові ефекти, які неможливо визначити експеримен-

тально. На рис. 4.3 зображений калориметр /калориметрична бомба/. За допомогою калориметра згідно з формулою /4.10/, визначають тепловий ефект хімічної реакції. Калориметр заповнюється киснем, або іншим газом. Реакція ініціюється електричним струмом. Зміна температури, що відповідає зміні внутрішньої енергії, вимірюється термопарою. В такому приладі можна визначити теплові ефекти не всіх реакцій. Наприклад, при взаємодії кисню з вуглілля /графіт/ одночасно можуть відбуватись дві реакції, а саме:

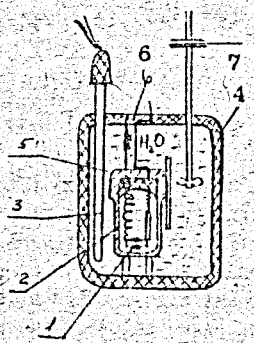


Рис. 4.3. Схема калориметричної бомби: 1 – зразок; 2 – бомба; 3 – термопара; 4 – теплоізоляційна стінка; 5 – калориметрична ємкість; 6 – коло електричного струму; 7 – мішалка

1. $C_{(гр)} + O_2 = CO_2 + \Delta H_1$;

2. $C_{(гр)} + \frac{1}{2} O_2 = CO + \Delta H_1$.

Тому експериментально в цьому випадку визначається якась частина ентальпії першої і другої реакцій. Однак можемо здійснити лише реакцію

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + \Delta H_2,$$

а потім на основі /4.15/ розрахувати ентальпію ΔH_2 реакції. Треба зазначити, що на основі закону Гесса грунтуються всі термохімічні розрахунки.

4.1.3. Термохімічні розрахунки. Згідно з рівнянням /4.14/ можна вважати, що закон Гесса підтверджується в реакціях, які відбуваються в ізохоричних або ізобаричних умовах. Саме для термохімічних обчислень часто використовують наслідки із закону Гесса. Перш ніж розглянути наслідки ознайомимося з поняттям ентальпії /теплоти/ утворення хімічних сполук. Розрахунки ведуть на один моль речовини, яка утворюється під час хімічних процесів. Тому ентальпією утворення хімічної сполуки називають кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в результаті утворення одного моля з простих речовин.

Відповідно до цього визначення записуються термохімічні рівняння:

1. $H_{2(г)} + \frac{1}{2} O_{2(г)} = H_2O_{(р)} - 285{,}8$ кДж/моль,

2. $C_{(гр)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} - 393{,}5$ кДж/моль;

3. $C_2H_{2(г)} + \frac{3}{2} O_{2(г)} = H_2O_{(г)} + 2CO_{2(г)} - 1{,}299{,}5$ кДж/моль.

Якщо в перших двох термохімічних рівняннях теплові ефекти є ентальпіями утворення відповідно H_2O /рідини/ і CO_2 /газу/, то в третьому рівнянні тепловий ефект – це теплота горіння. Згідно з рівнянням /4.14/ можна твердити, що закон Гесса виконується в реакціях, які відбуваються в ізохоричних або ізобаричних умовах. Теплоти утворення речовин, значення яких у стандартних умовах подано в табл. 4.1, є важливими фізико-хімічними характеристиками.

Закон Лапласа – Лавуазьє є, по суті, першим наслідком закону Гесса і формулюється так: ентальпія утворення речовини дорівнює ентальпії її розкладу з протилежним знаком.

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} J_2 = HJ + 26{,}6 \text{ кДж/моль}$$

і

$$HJ = \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} J_2 - 26{,}6 \text{ кДж/моль}.$$

Другий наслідок закону Гесса можна сформулювати таким чином: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення всіх продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти, і сумою теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні коефіцієнти в рівнянні реакції.
Цей наслідок можна виразити формулою

$$\Delta H^{\circ}_{хр} = \sum_{i=1}^{i=n} (\gamma_i \Delta H_i^{п}) - \sum_{j=1}^{j=n} (\gamma_j \Delta H_j^{в}), \qquad /4.16/$$

де $\Delta H^{п}$, $\Delta H^{в}$ – стандартні ентальпії утворення відповідно продуктів реакції і вихідних речовин; γ_i, γ_j – стехіометричні коефіцієнти.
По суті, можна обчислити будь-який тепловий ефект хімічної реакції в стандартних умовах, якщо відомі теплоти утворення вихідних речовин та продуктів реакції. Розглянемо реакцію горіння етану

$$2C_2H_{6(г)} + 3O_{2(г)} = 4CO_{2(г)} + 6H_2O_{(р)} + \Delta H_{х.р}$$

Теплоти утворення вихідної речовини

$$2C + 3H_2 = C_2H_6 + \Delta H^{в}_{C_2H_6}$$

і продуктів реакції

$$C(\text{граф}) + O_2 = CO_2 + \Delta H^{\circ}_{CO_2},$$

$$H_2(г) + \frac{1}{2} O_2(г) = H_2O(р) + \Delta H^{\circ}_{H_2O}.$$

Стандартні ΔH визначаються експериментально і наведені в табл. 4.1.

Згідно з рівнянням /4.16/ одержимо

$$\Delta H^{\circ}_{х.р} = 4\Delta H^{\circ}_{CO_2} + 6\Delta H^{\circ}_{H_2O} - 2\Delta H^{\circ}_{C_2H_6} =$$

$$= (-4 \cdot 393{,}51 - 6 \cdot 285{,}84 + 2 \cdot 84{,}67) = -3119{,}86 \text{ кДж}.$$

В результаті цієї реакції виділяється досить значна кількість енергії, яку широко використовують у народному господарстві. З допомогою рівняння /4.16/ можна розв'язувати задачі: по визначенню теплот утворення невідомих речовин, які беруть участь у реакціях, що дає важливі відомості про властивості цих речовин.

4.2. Напрямок хімічних реакцій

4.2.1. Другий закон термодинаміки. На основі першого закону термодинаміки видно, що можна визначити теплові ефекти хімічних реакцій Q_v і Q_p. Показано зв'язок між ними під час перетворення енергії. Загальна кількість енергії при цьому зберігається. Але це ще не дає нам можливості стверджувати, в якому напрямку буде розвиватись хімічний процес. Це питання вирішує другий закон термодинаміки. Крім того, другий закон дає можливість обчислити максимальну кількість роботи, яку може виконати певна система. Другий закон також дає відповідь, за яких умов досягається рівновага в системі. В цьому полягає його пізнавальна сила, але вона обмежується тим, що термодинаміка не розглядає моделі процесу, тобто механізм процесу. Взагалі, на основі другого закону термодинаміки можна вказати на можливість або неможливість процесу за даних конкретних умов.

Одне з формулювань другого закону термодинаміки: теплота не може спонтанно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

4.2.2. Зворотні та незворотні процеси. Багато процесів у природі відбуваються в певному напрямку спонтанно. Найочевиднішим прикладом таких процесів є перебіг теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, процеси дифузії, розширення газів у пустоті, перебіг

багатьох хімічних реакцій, старіння людини тощо. Ці процеси завжди відбуваються в одному напрямку і в бік рівноважного стану. Наприклад відомо, що скло, яке давно вироблялось в Єгипті, вже частково перейшло в кристалічний стан, тобто кристалічний стан у термодинамічному відношенні є рівноважний. При передачі теплоти рівновага визначається температурою, а при масоперенесенні – різницею концентрацій, тому виникає необхідність вивчити параметри, які визначають напрямок хімічної реакції. Процеси, що відбуваються в одному напрямку, називають незворотними. Всі незворотні процеси мають загальну ознаку: при цих процесах відбувається перетворення всіх видів енергії в теплоту, яка рівномірно розподіляється між складовими системами. Зворотними процесами називаються процеси, які можуть відбуватись у прямому і оберненому напрямках. Зворотні системи є гіпотетичними і мають велике значення для теоретичних досліджень. Умови здійснення зворотного процесу зводяться до того, що процес повинен відбуватися нескінченно повільно, переблгаючи від одного стану рівноваги до іншого. У зворотному напрямку процес проходить через ті самі стадії, що і в прямому. Прикладом може бути адіабатичне розширення газів. В цілому зворотні процеси є ідеальними і граничними випадками реальних.

У 1824 р. С.Карно вперше математично обгрунтував зворотний процес роботи парових машин. Він розглянув цикл роботи теплової машини з молем ідеального газу /рис. 4.4/. Якщо до цієї системи /робоче тіло/ підвести від нагрівника з температурою T_2 теплоту Q_2, то в ізотермічних умовах при $T = const$ газ виконає роботу $A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$. Потім від газу відберем кількість теплоти Q_1 за допомогою холодильника, зменшуючи запас внутрішньої енергії. При цьому температура газу впаде до температури холодильника T_1. Продовжуючи так процес у зворотному напрямі, досягнемо початкового стану, тобто здійснимо цикл, робота якого визначається за формулою

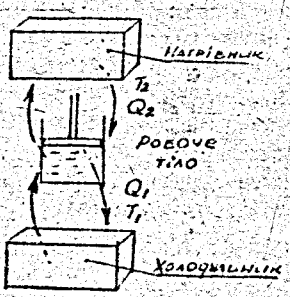


Рис. 4.4. Схема роботи парової машини

$$A = Q_2 - Q_1 = RT_1 \ln V_2/V_1 - RT_2 \ln V_3/V_4.$$

Таким чином, у циклі Карно робоча речовина піддається чотирьом послідовним процесам: ізотермічному розширенню газу при температурі T_2, адіабатичному розширенню газу від температури T_2 до T_1,

ізотермічному стисненню газу при температурі T_1 та адіабатичному стисненню газу при зміні температури від T_2 до T_1. Всі окремі процеси є зворотними, що дало можливість визначити коефіцієнт корисної дії теплової машини

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \qquad /4.17/$$

Відношення $\frac{A}{Q_2}$ показує, яка частина поглянутої енергії нагрівника виконала корисну роботу. Корисна робота буде тим більша, чим більша різниця $T_1 - T_2$. Виходячи з роботи циклу Карно можна дати ще одне формулювання другого закону: не можна побудувати періодично діючу машину, єдиним результатом якої було б лише виконання роботи або *perpetuum mobile* другого роду неможливий.

З рівняння /4.17/ можна зробити ще досить важливий висновок: при зворотних процесах виконується максимальна робота A_m, яка визначається різницею температур між температурою нагрівника і холодильника. З рівняння /4.17/ випливає, що найбільш ефективні двигуни, де хімічна енергія перетворюється в механічну, повинні працювати при високій температурі та тисках. Тому тепер інтенсивно ведуться дослідження в напрямку пошуку відповідних матеріалів для ракетних двигунів та турбін, які могли б працювати при досить високих температурах.

4.2.3. Ентропія та II зміна при хімічних реакціях та фазових переходах. З аналітичного виразу другого закону термодинаміки /4.17/ одержимо

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0. \qquad /4.18/$$

Якщо здійснити велику суму циклів Карно, то для кожної з нескінченно малих зворотних змін у системі можна знайти

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0. \qquad /4.19/$$

Оскільки інтеграл по замкнутому контуру від деякої функції дорівнює нулю, то підінтегральний вираз є диференціалом цієї функції

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}, \qquad /4.20/$$

де S – функція, яку називають ентропія /від грецького слова *εροπή* – перетворення/; знак рівності вживається для зворотних процесів, знак $>$ для незворотних. Ентропія має розмірність *Джоуль/К*.

Перш за все, ентропія є функцією стану системи. Отже, її значення не залежить від шляху переходу системи з одного стану до іншого. Обчислимо її для ідеальних газів на основі першого та другого законів термодинаміки.

$$dS = \frac{dU + dA}{T}.$$

Враховуючи, що $dU = C_v dT$, а $dA = pdV$ та останній вираз, дістанемо

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T},$$

чи

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad /4.21/$$

Якщо $V_2 \approx V_1$, то

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad /4.22/$$

Слід зазначити, що це рівняння можна використати для будь-яких, але невеликих різниць температур. Рівняння /4.21/ дає можливість стверджувати, що з підвищенням температури T_2 зміна ентропії збільшується. Це погоджується з фактом зростання безладдя в русі молекул і, навпаки, зниження температури посилює порядок у системі. Отже, ентропія є мірою безладдя в системі. Це дало можливість розглянути ентропію в статистичному плані, як функцію стану макросистеми на основі поведінки мікрочастинок. Л.Больцман дав статистичне формулювання другого закону термодинаміки

$$dS = k d \ln w, \qquad /4.23/$$

де k – стала Больцмана; w – термодинамічна ймовірність або число станів, за якими йде розподілення за енергіями. Термодинамічну ймовірність можна пояснити на прикладі розподілу молекул газу між двома посудинами, що з'єднані між собою. Якщо в посудинах N молекул і вони розподілилися так, що в першій буде N_1, а в другій N_2 молекул, тоді

$$w = \frac{N!}{N_1! N_2!},$$

де $N_1 = N - N_2$.

Нехай $N = 4$, то можливий розподіл молекул – N_2 /4. 3. 2/ і відповідно імовірності /1. 4. 6/. Якщо система переходить із одного стану в інший, рівняння /4.23/ набуває вигляду

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1} . \qquad /4.24/$$

Якщо $w_2 > w_1$, а величина ΔS є позитивною, це вказує на імовірність процесу. Встановлено, що при спонтанних процесах в ізольованій системі ентропія завжди збільшується. Це приводить до того, що в ізольованій системі, енергія якої є сталою, відбувається перерозподіл енергії у бік хаотичності системи, тобто зростає ступінь безладдя. Під час переходу системи до більш імовірного стану, коли $w_1 = 1$, згідно з рівнянням /4.23/ дістанемо абсолютне значення ентропії

$$S = k \ln w . \qquad /4.25/$$

По суті, це є підхід до формулювання третього закону термодинаміки. Виходить, що ентропія будь-якої системи дорівнює нулю, якщо її молекули перебувають в однакових квантових і геометричних станах, тобто коли $w = 1$. Однак такий стан недосяжний, бо матерію позбавити руху неможливо. Тому третій закон термодинаміки можна сформулювати так: абсолютний нуль температури досягнути неможливо.

Значення ентропії полягає ще й у тому, що вона дозволяє передбачити напрямок змін у системах і керувати ними, наприклад, при фазових переходах, а також при хімічних реакціях. Для фазових переходів зміна ентропії визначається згідно з рівнянням /4.20/

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T} .$$

Наприклад, для фазового переходу кристалічного свинцю в рідкий при температурі 327 °С $\lambda = 24{,}57$ Дж/г

$$\Delta S = \frac{207{,}2 \cdot 24{,}57}{273{,}2 + 327} = 8{,}48 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Для хімічної реакції зміну ентропії можна обчислити згідно з рівнянням /4.16/, використавши табл. 4.1, наприклад,

$$2Fe + \frac{3}{2} O_2 = Fe_2O_3 .$$

$$\Delta S = 89{,}87 - 2 \cdot 27{,}13 - \frac{3}{2} 204{,}82 = -271{,}62 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Таблиця 4.I

Основні термодинамічні властивості деяких речовин у стандартних умовах

Речовина	Стан	ΔH°_{298}, кДж/моль	ΔG°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/моль·К
C	алмаз	+I,897	+2,86	2,44
C	графіт	0	0	5,69
H_2	г	0	0	I30,59
N_2	г	0	0	I9I,49
O_2	г	0	0	204,82
CO	г	-II0,52	-I37,30	I97,9I
CO_2	г	-393,5I	-394,48	2I3,65
H_2S	г	- 20,I5	- 33,03	205,64
NO_2	г	+ 33,82	+ 5I,86	240,I8
NH_3	г	- 46,I9	- I6,64	I92,50
NH_4Cl	г	-3I5,39	-203,98	94,60
CH_4	г	- 74,85	- 50,82	I86,20
HCl	г	- 92,3I	- 95,3I	I85,68
C_2H_6	г	- 84,67	- 32,85	229,27
H_2O	г	-24I,83	-228,65	I88,72
H_2O	р	-285,84	-237,25	69,94
C_2H_5OH	р	-277,34	-I68,45	28I,73
C_6H_6	р	+ 49,04	+I24,I7	I73,3I
Ag	к	0	0	42,69
$AgCl$	к	-I26,80	-I09,90	96,07
Al	к	0	0	28,3I
ZnO	к	-347,65	-3I8,2	43,89
Al_2O_3	корунд	-I675,0	-I583,32	50,94
SiO_2	(кварц)	-9II,6	-204,7	4I,68
CuO	к	-I55,3	-I27,3	426,36
FeO	к	-266,7	-244,5	I54,00
Fe_2O_3	к	-82I,I	-74I,5	89,87
Fe	к	0	0	27,I3
PbO_2	к	-276,38	-2I9,78	76,49

Ентропія в результаті даної реакції зменшується, а тому залізо прагне перейти туди, де більший порядок. Сполука заліза Fe_2O_3, "добре себе почуває" в землі, але людина потурбувалась, щоб вилучити її із землі і одержати залізо. Все це приводить до перерозподілу енергії земних систем, а врешті-решт, впливає на екологічний стан природного середовища.

Ентропію можна використати і в інформації як міру в процесах передачі інформації. В цьому випадку $S(\bar{J})$ ентропія є безрозмірною величиною. Нехай певне джерело інформації може передавати n незалежних повідомлень $X_1, X_2, X_3, \dots X_n$ з імовірністю відповідно $P_{x_1}, P_{x_2}, P_{x_3}, \dots P_{x_n}$, тоді кількісною мірою передачі інформації є зворотна величина імовірності

$$w_i = \frac{1}{P(x_i)} .$$

Таким чином згідно з /4.25/ можемо написати вираз, що характеризує кількість інформації

$$S_i(\bar{J}) = \log_a \frac{1}{P(x_i)} , \qquad /4.26/$$

де $S_i(\bar{J})$ характеризує окрему ентропію i-го повідомлення. Кількість інформації або ентропія для всіх подій є мірою інформативності і характеризує особливості передачі інформації.

4.2.4. Характеристичні функції та напрямок хімічних реакцій. Передбачення того, в якому напрямку буде розвиватись той чи інший процес, є головним завданням сучасної науки. Критерій напрямку перебігу процесу випливає із законів термодинаміки. В загальній формі можна встановити імовірність напрямку будь-якого процесу.

У багатьох випадках хімічні процеси відбуваються в замкнутих системах при сталому складі атомів. При сталій температурі можна здійснити процеси в ізобарних або ізохоричних умовах. В цих випадках важливо врахувати інші види роботи, крім роботи розширення, наприклад, роботу гальванічного елемента. Тому загальну роботу A можна розчленувати на максимально корисну роботу A_m та роботу розширення.

Таким чином, максимально корисна робота або просто максимальна робота дорівнює загальній роботі мінус робота розширення. Тоді аналітичний вираз /4.2/ першого закону термодинаміки набере вигляду

$$d'Q = du + d'A_m + p\,dv , \qquad /4.27/$$

Рівняння /4.27/ і /4.20/ дають можливість об'єднати перший і другий закони термодинаміки для більш загального аналізу процесів

$$d'A_m \le TdS - dU - pdV. \qquad /4.28/$$

Після інтегрування цього виразу для ізобарно-ізотермічних умов одержимо

$$A_m \le T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1).$$

Згідно з /4.7/ маємо вираз

$$A_m \le -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)] \le -(G_2 - G_1) = -\Delta G, \qquad /4.29/$$

звідси

$$G = H - TS. \qquad /4.30/$$

Величина G – нова термодинамічна функція стану. Вона носить назву ізобарного потенціалу або вільної енергії Гіббса.

Як видно з /4.29/, при зворотних процесах за рахунок зміни енергії Гіббса виконується максимально корисна робота

$$A_m = -\Delta G. \qquad /4.31/$$

Енергію ΔG називають зміною вільної енергії Гіббса, яка перетворюється в роботу. З виразу /4.28/ при сталій температурі та об'ємі маємо

$$A_m = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

або

$$A_m = -(F_2 - F_1) = -\Delta F, \qquad /4.32/$$

$$F = U - TS, \qquad /4.33/$$

де F – функція стану системи, яка називається ізохоричним потенціалом або вільною енергією Гельмгольца.

Як видно з /4.32/, максимально корисна робота визначається зміною ΔF.

Отже, одержали ряд функцій стану системи /4.7; 4.20; 4.30 та 4.33/, які варто узагальнити і виразити всі в диференційній формі. На основі першого та другого законів термодинаміки маємо:

$$dU = TdS - pdV, \qquad /4.34/$$

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

Диференціюючи вираз /4.33/ і враховуючи /4.34/, отримаємо функцію вільної енергії Гельмгольца

$$dF = -pdV - SdT, \quad F = f(V,T). \qquad /4.35/$$

Аналогічним методом, використавши вирази /4.30/ і /4.34/, знайдемо функцію вільної енергії Гіббса

$$dG = Vdp - SdT, \quad G = f(p,T). \qquad /4.36/$$

Диференціюючи вираз /4.7/, покажемо, що

$$dH = Tds + Vdp, \quad H = f(S,p). \qquad /4.37/$$

Функції /4.34/ – /4.37/ називаються характеристичними, оскільки вони визначають стан системи, напрямок та межі перебігу процесів, максимальну роботу системи.

Визначимо максимальну роботу A_m за допомогою ізобарного потенціалу /4.36/. Повний диференціал цієї функції

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{dG}{dp}\right)_T dp. \qquad /4.38/$$

Порівнюючи рівняння /4.36/ та /4.38/ знайдемо, що

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V; \quad \left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S.$$

Отже, об'єм є мірою приросту ізобарного потенціалу при сталій температурі, а ентропія є мірою спаду його при ізобаричних процесах. Підставляючи в /4.30/ значення S, дістанемо

$$G = H + \left(\frac{dG}{dT}\right)_p T. \qquad /4.39/$$

Використавши вирази/4.29/ та /4.39/, розраховуємо максимальну роботу для ізобаричних процесів:

$$A_m = -\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{dA_m}{dT}\right)_p,$$

$$A_m = Q_p + T\left(\frac{dA_m}{dT}\right)_p. \qquad /4.40/$$

Аналогічно можна одержати рівняння для ізохорних процесів

$$A_m = Q_v + T\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_v . \qquad /4.41/$$

Рівняння /4.40/ та /4.41/ є об'єднаними рівняннями першого та другого законів термодинаміки. Ці рівняння називають рівняннями Гіббса – Гельмгольца. Вони використовуються для вирішення досить складних питань, наприклад, для визначення напрямку процесу, перебігу хімічних реакцій. Максимальна робота в стандартних умовах або вільна енергія Гіббса згідно з /4.30/ визначається

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad /4.42/$$

Таким чином, це рівняння враховує ентальпійні та ентропійні фактори, що дає можливість визначити напрямок хімічної реакції або іншого процесу в ізобарних умовах.

В ентропійному і ентальпійному факторах криється протиріччя, що складає єдність рухомої матерії. Адже виділення енергії під час хімічних реакцій збільшує ентропію навколишнього середовища і одночасно зумовлює імовірність перебігу реакції згідно з /4.42/. Якщо теплота залишатиметься у сфері реакції, то підвищення і температури, і ентропії загальмує прямий процес перетворення речовини. Настане такий момент, коли $\Delta G = 0$, тобто протилежні сили дорівнюватимуть $\Delta H = T\Delta S$. Це і є термодинамічною умовою хімічної рівноваги. Тут чітко виражений закон діалектики "єдності і боротьби протилежностей". Якщо ентропія є мірою невпорядкованості системи, то ентальпія є мірою порядку. З рівняння /4.42/ також випливає, що при сталих температурі й тиску реакція відбувається самочинно в бік зменшення енергії Гіббса. Для низьких температур $T \to 0$ або $T\Delta S \ll \Delta H$ напрямок реакції визначає тепловий ефект $\Delta G \approx \Delta H$, тобто діє принцип Бертло, за яким напрямок реакції обумовлений тепловим ефектом реакції. Якщо $\Delta G < 0$, то реакція відбувається зліва направо; при $\Delta G > 0$ перебіг буде справа наліво.

Аналогічно можна визначити напрям хімічної реакції при високих температурах, але тут великий вплив має ентропійний фактор. Отже, хімічна спорідненість або рушійна сила хімічної реакції визначається запасом енергії Гіббса.

Оскільки вільна енергія є функцією стану системи, то її можна визначити за допомогою рівняння /4.16/, замінивши ентальпію утворення речовини на стандартну вільну енергію Гіббса ΔG°. Причому ΔG° для простих речовин дорівнює нулю.

Отже, у випадку реакції

$$1/2N_{2(г)} + O_{2(г)} = NO_{2(г)},$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{NO_2} - 1/2\Delta G_{N_2} - \Delta G_{O_2} = 51{,}86 \text{ кДж/моль}.$$

ΔG° визначається стандартною вільною енергією утворення NO_2. Значить, якщо $\Delta G^\circ > 0$, то за даних умов ця реакція здійснить неможливо.

В іншому випадку $PbO_{2(к)} + 2Zn_{(к)} = Pb_{(к)} + 2ZnO_{(к)}$

$$\Delta G^\circ = 2(-318{,}2) + 219 = -417{,}4 \text{ кДж},$$

тобто коли $\Delta G < 0$, реакція відбувається зліва направо. Використовуючи значення ентропійних та ентальпійних факторів у стандартних умовах і нехтуючи їх залежністю від температури, можна визначити температуру, при якій настуває хімічна рівновага.

Для реакції

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

червоно-бурий прозорий

маємо:

$$\Delta H^\circ = (9650 - 2 \cdot 33820) = -57990 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta S^\circ = (304{,}01 - 2 \cdot 240{,}18) = -176{,}35 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta G^\circ = -57990 + 298 \cdot 176{,}35 = -5457{,}5 \text{ Дж/моль}.$$

Отже, $\Delta G^\circ < 0$ і реакція відбувається в напрямку зліва направо. Рівновага встановиться при $\Delta G^\circ = 0$ або, згідно з рівнянням /4.42/, при температурі

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{57990}{176{,}35} = 328{,}8 \text{ К}.$$

Треба збільшити температуру на 30 °С, щоб ентальпія зменшилась на 5,44 кДж/моль. Реакція за таких умов досягне рівноваги. Збільшення температури приведе до утворення значної кількості NO_2, і реакційне середовище змінить забарвлення.

Якщо відома залежність ΔH від температури, то згідно з рівнянням /4.20/, можна одержати залежність ентропії від температури. З рис. 4.5 видно, що з підвищенням температури ентропія збільшується то монотонно, то рантово. Рантове зростання температури зумовлено фазовими переходами: I – фазовий перехід однієї твердої форми в іншу, II – перехід з кристалічного стану в рідкий, III – з рідкого в газовий

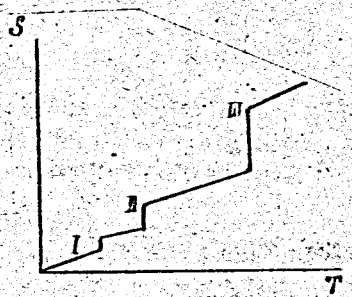


Рис. 4.5. Зміна ентропії речовини залежно від температури

стан. При цьому безладдя в системі зростає, оскільки збільшується кількість способів переміщення частинок речовини.

За допомогою ΔG можна судити не тільки про напрямок хімічної реакції, але й про міцність хімічних зв'язків, які виникають під час хімічних процесів, про ступінь перебігу хімічної реакції. Це положення добре ілюструє реакція водню з галогенами

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Hal_2 = HHal,$$

де утворюються речовини, що характеризуються такими значеннями ΔG речовини:

	HCl	HBr	HCl	HF
ΔG, кДж/моль . . .	3,3	–52,2	–95,9	–227,8
E, кДж/моль . . .	296,3	363,5	431,4	564,3

Зі зменшенням ΔG міцність хімічного зв'язку E збільшується. ΔG кількісно визначає хімічні властивості сполуки, наприклад:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3, \quad \Delta G_1 = -379 \text{ кДж/моль},$$

$$Al_2O_3 + Na_2O = 2NaAlO_2, \quad \Delta G_2 = -198 \text{ кДж/моль}.$$

Отже, Al_2O_3 виявляє більш основні властивості, оскільки $\Delta G_1 < \Delta G_2$.

Термодинамічні функції також віддзеркалюють періодичні властивості хімічних елементів. На рис. 4.6 зображена залежність теплоти горіння в кисні від порядкового номера найважчого елементу в паливі. В даному випадку ΔH характеризує . ракетне паливо.

4.3. Окисно-відновні реакції

Усі реакції, які можна здійснити, за особливістю перегруповання електричних зарядів на атомно-молекулярному рівні можна поділити на дві групи: звичайні та окисно-відновні.

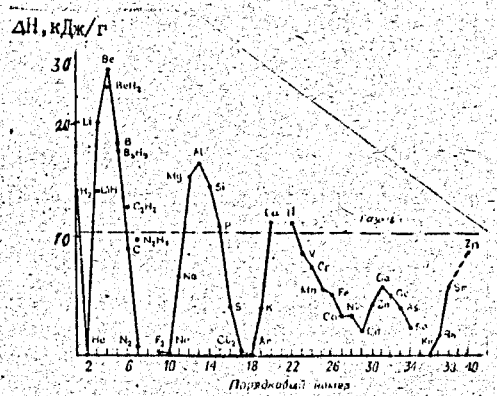


Рис. 4.6. Залежність теплоти горіння суміші палива з киснем від порядкового номера найважчого елементу в паливі

Звичайні реакції відбуваються перенесенням атомів або іонів і без істотного перенесення електронів. Це реакції обміну, наприклад,

$$KCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + KNO_3,$$

деякі реакції розкладу та сполучення:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2,$$

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Окисно-відновні реакції відбуваються за рахунок перенесення атомів, іонів та електронів.

Як видно з підрозд. 4.2, критерієм перебігу будь-яких реакцій є зміна енергії Гіббса ΔG або енергії Гельмгольца ΔF. Такі реакції здатні в певних умовах виконувати корисну роботу. В тих випадках, коли $\Delta G < 0$ або $\Delta F < 0$, реакція завжди можлива тільки зліва направо. Однак напрямок хімічних реакцій можна визначити і виходячи з інших принципів. Так, якщо в результаті іонної реакції утворюється речовина, що слабко дисоціює на іони, реакція відбувається. Наприклад, реакція нейтралізації між основою і кислотою

$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Вода слабко дисоціює на йони, а тому реакція перебігає зліва направо.

Аналогічно можна твердити і для реакцій, в яких одна із утворюваних речовин елімінує зі сфери реакції

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

або випадає в осад

$$2AgNO_3 + K_2C_2O_4 = Ag_2C_2O_4\downarrow + 2KNO_3 .$$

Отже, реакції перебігають у бік утворення осадів, газів, слабких електролітів та комплексних сполук

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6] .$$

Для розуміння цих реакцій необхідні знання теорії електролітичної дисоціації, закону діючих мас і теорії комплексних сполук. Як видно, цим шляхом можна передбачити перебіг багатьох реакцій і, в тому числі окисно-відновних.

4.3.1. Електронегативність та ступінь окиснення елементів. Для розуміння цих типів реакцій розглянемо поняття електронегативність, яке характеризує елементи за здатністю їх атомів приймати або віддавати електрони в процесі утворення хімічного зв'язку. Електронегативність є сумою енергій іонізації та електроспорідненості атома з електроном.

Енергією іонізації i називають кількість енергії, яку необхідно витратити, щоб іонізувати один моль атомів, видаляючи від них моль електронів /табл. 4.2/. Електроспорідненість – це така кількість енергії, яка утворюється в результаті приєднання моля електронів до моля атомів елементу. Ця величина, як і іонізаційний потенціал, вимірюється в електрон-вольтах на атом або в кілоджоулях на моль /кДж/моль/.

Для визначення електронегативності ці два види енергії сумуються з протилежним знаком:

$$E_H = E_e - i, \qquad /4.43/$$

За електронегативністю можна порівняти властивості двох елементів, які розташовані не тільки в одних, а і в різних групах періодичної системи.

Елемент, який має більше значення електронегативності, виявляє слабкіші металічні властивості, ніж елемент з меншим значенням електронегативності. Таким чином, електронегативність визначає металічні та неметалічні властивості елементів. Значення електронегативності вказує на можливість утворення хімічного зв'язку між атомами, що знаходяться у різних групах періодичної системи.

Таблиця 4.2

Відносна електронегативність атомів деяких елементів

Період	Група						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	*H* 2,1						
2	*Li* 0,98	*Be* 1,5	*B* 2,0	*C* 2,5	*N* 3	*O* 3,5	*F* 4,0
3	*Na* 0,93	*Mg* 1,2	*Al* 1,5	*Si* 1,8	*P* 2,1	*S* 2,5	*Cl* 3,0
4	*K* 0,8	*Ca* 1,0	*Ga* 1,6	*Ge* 2,0	*As* 2,0	*Se* 2,4	*Br* 2,8
5	*Rb* 0,8	*Sr* 1,0	*In* 1,5	*Sn* 1,8	*Sb* 1,9	*Te* 2,1	*J* 2,4

На практиці зручно користуватись відносним значенням електронегативності, а саме по відношенню до літію. Обчислимо електронегативність атома фтору, енергія іонізації якого

$$i = -1736 \text{ кДж/моль}$$

електроспорідненість

$$E_e = 397 \text{ кДж/моль}$$

$$E_H^F = 397 + 1736 = 2133 \text{ кДж/моль}$$

Електронегативність літію становить 535 кДж/моль. Отже, відносна електронегативність фтору за літієм

$$\frac{E_H^F}{E_H^{Li}} = \frac{2133}{535} \approx 4.$$

Шкала електронегативності має діапазон від 0,8 для *Rb* до 4 для *F*.

Для металів відносна електронегативність менша за 1,8, а тому атоми металів віддають свої електрони під час утворення хімічного зв'язку і одержують позитивний заряд. Як видно з рис. 3.27, навіть

електрони літію повністю не переходять до атома фтору, а мають спільну електронну хмару, що складає 11%. Тому доцільно ввести поняття умовного заряду, який називають окисним числом, що характеризує ступінь окислення елементу. Виходячи з цього, можна дати визначення: окисним числом називають умовний заряд, який би одержав атом при повній віддачі або прийнятті валентних електронів.

Зрозуміло, що в такому разі атоми віддають або приймають валентні електрони, одержуючи позитивні або негативні числа окиснення.

Поняття "ступінь окиснення" та "валентність" нетотожні, оскільки в багатьох випадках валентність не збігається з окисним числом, наприклад у вуглецевих сполуках

$$CCl_4\,(+4),\quad CH_2O\,(0),$$
$$CH_4\,(-4),\quad HCOOH\,(+2).$$

Кисень двовалентний, хоча ступінь окиснення його в сполуці H_2O складає -2, а в пероксиді водню H_2O_2 становить -1.

Від'ємне окисне число в сполуках виявляють ті елементи, до атомів яких зміщуються електронні хмари, їх відповідна електронегативність буде більша за 2. Сталий ступінь окиснення мають: лужні метали (+1); лужноземельні метали (+2); фтор (-1), кисень (-2) в більшості сполук, а в пероксидних сполуках (-1) і в OF_2 навіть (+2); водень (+1).

Ступінь окиснення багатьох елементів - величина змінна. Вирахувати її можна виходячи з того, що молекула електронейтральна частинка

$$\sum_{i=1}^{i=n} n_i \sigma_i = 0, \qquad /4.44/$$

де n - кількість атомів; σ - окисне число елементу. Наприклад, у сполуці $K_2Cr_2O_7$, окисне число кисню -2, калію +1, тоді окисне число хрому: $2\cdot(+1) + 2x + 7\cdot(-2) = 0$; $2x = 12$; $x = 6$.

Отже, окисне число хрому в даній сполуці +6, хром належить до тих елементів, які виявляють змінне окисне число. Змінний ступінь окислення має більшість елементів періодичної системи.

4.3.2. Природа окисно - відновних реакцій. Кисень дуже активний елемент і сполучається з усіма елементами періодичної системи. Тому історично склалося так, що процес сполучення елементу з киснем було названо окисненням. З'ясуємо цей процес на атомно-молекулярному

рівні на прикладі окиснення та відновлення міді. Реакція окиснення міді відбувається згідно з рівнянням

$$2Cu + O_2^0 = 2CuO.$$

Професор Дніпропетровського гірничого інституту Л.В.Писаржевський запропонував електронну теорію окиснення та відновлення:

$$\overset{2e^-}{\overbrace{}} \quad 2Cu^0 + O_2^0 = 2Cu^{+2}O^{-2}.$$

Згідно з теорією утворення хімічного зв'язку атоми міді віддають електрони і набирають значення окисного числа +2, а саме:

$$Cu^0 - 2\bar{e} = Cu^{+2} \quad \text{/реакція окиснення/},$$

тобто процес окиснення – це віддача електронів. Крім того, мідь можна відновити

$$H_2^0 + \overset{2\bar{e}}{\overbrace{Cu^{+2}O}} = Cu^0 + H_2^{+1}O,$$

тобто процес відновлення – це приймання електронів

$$Cu^{+2} + 2\bar{e} = Cu^0 \quad \text{/реакція відновлення/}.$$

За аналогією з процесом відновлення міді можна стверджувати, що в кожній реакції поряд з процесом окиснення відбувається процес відновлення, оскільки

$$O_2^0 + 4\bar{e} = 2O^{-2}.$$

Отже, завжди окиснення і відновлення відбуваються разом, складають єдність хімічної форми руху матерії. Суть окиснення в тому, що атоми або іони віддають електрони і є відновниками. Суть відновлення полягає в тому, що атоми або іони приймають електрони, а самі є окисниками.

Отже, для реакції відновлення міді можна виразити ці два протилежні процеси так:

відновлення $Cu^{+2} + 2\bar{e} = Cu^0$,

окиснення $H_2^0 - 2\bar{e} = 2H^+$.

Як бачимо, в результаті перебігу реакції спостерігається зміна ступеня окиснення водню та міді. Водень тут виконував роль відновника, а іон міді – окисника. Тому окисно-відновними реакціями назива-

ються реакції, в результаті яких змінюється ступінь окиснення /окисне число/ атомів або іонів, що беруть участь у хімічних реакціях.

4.3.3. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій. В основі складання рівнянь окисно-відновних реакцій є закон збереження матерії: сума зарядів атомів до реакції мусить дорівнювати сумі зарядів цих атомів після реакції.

Якщо дається схема відомої реакції

$$K_2Cr_2^{+6}O_7 + H_2S^{-2} + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2^{+3}(SO_4)_3 + S^0 + K_2SO_4,$$

то треба спочатку визначити окисні числа атомів до та після реакції, а тоді встановити, які атоми або іони виступають у ролі окисників та відновників.

На основі окисного числа визначаємо, що окисником є $K_2Cr_2^{+6}O_7$, оскільки в цій сполуці атом хрому має найвищий ступінь окиснення. Саме іон хрому в цій сполуці є єдиним іоном, що здатний понижувати свій ступінь окиснення, тобто приймати електрони, виявляючи властивості окисника. Іони сірки S^{-2} мають найнижчий ступінь окиснення /порівняно з усіма іншими можливими варіантами/, а тому вони будуть віддавати свої електрони і H_2S виступатиме відновником. Такий аналіз дає можливість скласти схему перенесення електронів, яке відбувається під час перебігу даної реакції:

$$\begin{array}{lll} \text{окисник} & 2Cr^{+6} + 6\bar{e} = 2Cr^{+3} & \left.\begin{array}{l}1\\6\\3\end{array}\right| \begin{array}{l}\text{/реакція відновлення/}\\ \\ \text{/реакція окиснення/.}\end{array} \\ \text{відновник} & S^{-2} - 2e = S^0 & \end{array}$$

Число електронів, які віддає S^{2-}, згідно із законом збереження матерії дорівнює числу електронів, які приймає Cr^{+6}. На основі цього визначаємо найменше спільне кратне, яке буде 6, та обчислюємо стехіометричні коефіцієнти, ділячи це число на кількість електронів: для іона хрому 1, іона сірки – 3. Розставляємо перед окисником та відновником ці коефіцієнти і дістаємо:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4.$$

Перевіряючи всі інші іони, знаходимо загальне молекулярне рівняння

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Це рівняння реакції відображає електронні переходи, за допомогою яких відбувається зміна хімічного зв'язку.

Розглянемо ще рівняння реакції повного окиснення органічної речовини – мурашиного альдегіду:

$$C^{0}H_2^{+1}O^{-2} + O_2^{0} = C^{+4}O_2^{-2} + H_2^{+1}O^{-2}$$

Ступінь окиснення вуглецю в цій сполуці дорівнює нулю, валентність його 4, тому схему переміщення електронів запишемо так:

відновник	$C^{0} - 4\bar{e} = C^{+4}$	4	1 – окиснення.
окисник	$O_2 + 4\bar{e} = 2O^{-2}$		1 – відновлення.

Отже, стехіометричні коефіцієнти перед окисником і відновником дорівнюватимуть одиниці. Це рівняння ще раз підтверджує, що валентність атома в молекулі не збігається з окисним числом. Ступінь окиснення відновника під час відновлення збільшується, а ступінь окиснення окисника зменшується. Таким чином, окисно-відновні процеси можуть відбуватись під час перетворення неорганічних та органічних речовин.

4.3.4. Типи окисно-відновних реакцій та вплив середовища на їх перебіг. Окисно-відновних реакцій відомо досить багато. Однак їх можна поділити на три основних типи: міжмолекулярні, диспропорціювання та внутрішньомолекулярні реакції.

До міжмолекулярних реакцій відносять реакції, в яких окисник та відновник належать до різних молекул або атомів:

$$4H\overset{-1}{Cl} + \overset{+4}{Mn}O_2 = \overset{0}{Cl_2} + \overset{+2}{Mn}Cl_2 + 2H_2O$$

чи

$$Zn^{0} + 4H\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+2}{Zn}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O.$$

Зрозуміло, у молекулі HCl іон Cl^{-} є відновником, а в молекулі діоксиду мангану $\overset{+4}{Mn}$ – окисником.

До цього ж типу відносять реакції, при яких відбувається зміна ступеня окиснення одного і того самого елементу, але в різних молекулах:

$$2H_2\overset{-2}{S} + H_2\overset{+4}{S}O_3 = 3S^{0} + 3H_2O$$

та окисно-відновну систему Fe^{2+}/Fe^{3+}.

Залежно від зовнішніх факторів у таких системах реакція може відбуватися в прямому та зворотному напрямках.

До внутрішньомолекулярних реакцій відносять реакції, в яких окисник та відновник належать до однієї й тієї самої молекули, наприклад,

$$2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3} = 2K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O_2}.$$

У молекулі $KClO_3$ окисником буде $\overset{+5}{Cl}$, а відновником – $\overset{-2}{O}$.

Такі реакції завжди можна викликати, спонукаючи їх чим-небудь, наприклад, зміною їх енергії.

До реакцій диспропорціювання належать реакції, в яких один і той самий елемент, що має однаковий ступінь окиснення, окиснюється та одночасно відновлюється, наприклад,

$$2H_2\overset{-1}{O_2} = 2H_2\overset{-2}{O} + \overset{0}{O_2}.$$

Один іон кисню $\overset{-1}{O}$ зменшує своє окисне число до $\overset{-2}{O}$, а другий – підвищує до $\overset{0}{O}$. Як видно, такі реакції можливі із сполуками, в яких елементи мають проміжні числа окиснення

$$3K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + 2H_2O = 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + \overset{+4}{Mn}O_2 + 4KOH.$$

У речовині K_2MnO_4 манган виявляє ступінь окиснення +6, а тому він має можливість і приймати, і віддавати електрони. Перебіг процесу залежатиме від зовнішніх факторів, зокрема, від стану середовища. В даному випадку середовище лужне.

Реакції диспропорціювання використовуються у виробництві, наприклад, у технології формування напівпровідникової плівки

$$2GeCl_2 = 2Ge + GeCl_4.$$

Один іон германію відновлюється до вільного і кристалізується, а другий окиснюється до ступеня окиснення +4. Для здійснення цієї реакції, як бачимо, необхідно задати певну температуру. Це приклад, коли за допомогою зміни параметрів процесу можна керувати окисно – відновними реакціями, оскільки вони досить чутливі до зміни середовища розчинів та температури.

Класичним прикладом є окисно – відновні реакції за участю перманганату калію $KMnO_4$. В кислому середовищі $\overset{+7}{Mn}$ виступає як сильний окисник

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 5Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 3H_2O.$$

і відновлюється до $\overset{+2}{Mn}$. Відновлення відбувається постадійно:

$$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+\bar{e}} \overset{+6}{Mn} \xrightarrow{+2\bar{e}} \overset{+4}{Mn} \xrightarrow{+\bar{e}} \overset{+3}{Mn} \xrightarrow{+\bar{e}} \overset{+2}{Mn}.$$

Характерно, що такі сполуки, в яких виявляється різний ступінь окиснення одного елементу, можна дістати, змінюючи стан середовища. Якщо в кислому середовищі Mn^{+7}, як видно з попередньої реакції, відновлюється до Mn^{+2}, то в лужному середовищі Mn^{+7} відновлюється до Mn^{+6}

$$2KMn^{+7}O_4 + Na_2S^{+4}O_3 + 2KOH = 2K_2Mn^{+6}O_4 + Na_2S^{+6}O_4 + H_2O.$$

У нейтральному або слабколужному середовищі відбувається відновлення Mn^{+7} до Mn^{+4}

$$2KMn^{+7}O_4 + 3Na_2S^{+4}O_3 + H_2O = 2Mn^{+4}O_2 + 3Na_2S^{+6}O_4 + 2KOH.$$

У результаті даної реакції утворюється амфотерний діоксид мангану. Вплив середовища буває настільки значним, що зумовлює зміну напрямку перебігу окисно-відновної реакції:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO.$$

Отже, на напрямок перебігу окисно-відновних реакцій впливають температура, концентрація іонів водню, що характеризує стан середовища, і, безумовно, природа реагуючих речовин.

Розглянемо механізм перебігу електронів в окисно-відновних реакціях. Перш за все, молекули відновника і окисника повинні зблизитись так, щоб електрон зміг подолати енергетичний бар'єр і перейти до іншої молекули або її частинки. Безперечно, що в процесі переходу електрона важливу роль виконують ліганди комплексних сполук, які є тими містками, по яких перебігають електрони під час окисно-відновних реакцій. Тому відбувається розчинення навіть благородних металів у так званій "царській воді", де є сильний окисник HNO_3 та резерв лігандів Cl^-, що охоче утворюють з металом внутрішню координаційну сферу комплексу:

$$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O.$$

З допомогою окисно-відновних реакцій одержують комплексні сполуки платини $H_2[Pt\,Cl_6]$, танталу та ін., проводять металізацію напівпровідників та діелектриків хімічним методом:

$$NiCl_2 + 2NaH_2PO_2 + 2H_2O = Ni^0_{\downarrow} + 2NaH_2PO_3 + H_2 + 2HCl.$$

Відбувається відновлення нікелю до вільного стану, який тонким шаром компактно осідає на певну поверхню. Гіпофосфіт натрію є відновником. Водень також може брати участь у процесі відновлення металів, особливо платини та паладію.

4.4. Хімічна кінетика

Хімічна кінетика дає новий підхід до вивчення хімічних реакцій гомогенних та гетерогенних систем. Хімічні реакції, що перебігають у межах однієї фази, називаються гомогенними, а реакції, що перебігають на межі поділу фаз, називаються гетерогенними. Концепції та практичне значення хімічної кінетики виходять далеко за межі хімічних наук. Це значить, що на основі хімічної кінетики розв'язуються фундаментальні проблеми науково-технічного прогресу.

Вирішальне значення в кінетиці має фактор часу. Хімічна кінетика вивчає швидкість хімічних реакцій та їх механізм.

Механізм хімічної реакції – це сукупність окремих стадій перетворення речовин. Часто стехіометричне рівняння записується в загальному вигляді

$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3 .$$

У часі перебігу цієї реакції досить легко можна виявити три основні стадії:

1. $2Fe + 2H_2O + O_2 = 2Fe(OH)_2$,

2. $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$,

3. $4Fe(OH)_3 = 2Fe_2O_3 + 6H_2O$.

Якщо стадії 1 і 3 помножити на 2, то сума всіх членів зліва і справа дає загальну реакцію. Вода в даному випадку репрезентує каталізатор. Окрім цього, кожна із трьох стадій складається ще з ряду стадій, які, можливо, ще не виявлено. Одна з таких стадій є найповільнішою і визначає швидкість усього хімічного процесу перетворення речовини. Для цієї реакції важливо загальмувати якраз першу стадію. В окремих випадках намагаються якомога збільшити швидкість реакцій, а отже й потужність технологічної апаратури.

4.4.1. Швидкість гомогенних хімічних реакцій. Хімічні реакції відбуваються в часі. Одні перебігають досить повільно, роками, інші – миттю, з вибухом. Тому важливою характеристикою кінетики хімічної реакції є її швидкість. Взагалі, швидкість визначається зміною якогось параметра за одиницю часу. Для хімічних реакцій таким параметром вибрано концентрацію реагуючої речовини. Хоч, імовірно, існують флуктуації, але можна вважати, що процес в усіх точках фази відбувається рівномірно в даний момент часу, а, значить, концентрація по-

винна бути однаковою в елементарному об'ємі простору реакційної фази. Концентрація визначається кількістю речовини в одиниці об'єму, моль/л;

$$C = \frac{m}{M \cdot \sigma}.$$

Нехай в момент часу t_0 концентрація була C_0, а в момент t концентрація стала C, тоді середня швидкість, моль/(л·с),

$$v = -\frac{C_0 - C}{t_0 - t} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad /4.45/$$

і справжня швидкість

$$\lim_{\Delta t \to 0}\left(-\frac{\Delta C}{\Delta t}\right) = -\frac{dC}{dt}, \text{ або } v = -\frac{dC}{dt}, \qquad /4.46/$$

де знак "–" вказує, що концентрація реагуючої речовини у сфері реакції зменшується. Швидкість реакції є позитивною величиною.

Для дослідження швидкості важливо визначити концентрацію як функцію часу. Для аналізу реакції необхідно вибрати її будь-яку властивість, за якою адекватно можна визначити функцію, зображену на рис. 4.7. Дотична до кривої в точці A, яка зображена на рис. 4.7, буде визначати швидкість хімічної реакції в момент часу t_A:

$$v = -\frac{dC}{dt} = -tg\alpha.$$

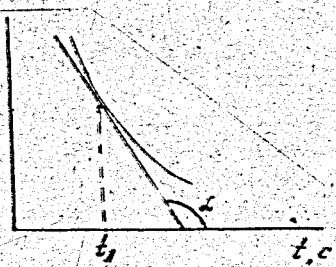


Рис. 4.7. Зміна концентрації реагуючої речовини в часі

Отже, справжня швидкість реакції в певний момент часу геометрично визначається тангенсом кута нахилу дотичної до кривої, яка виражає зміну концентрації в часі.

4.4.2. Закон дійчих мас і порядок реакції. Необхідною умовою акту взаємодії між молекулами є їх зіткнення. Однак ця умова недостатня. Може відбутися зіткнення в просторі двох молекул, але вони відштовхнуться одна від одної. Зрозуміло, імовірність зустрічей між молекулами при підвищенні концентрації зростає, що збільшує швидкість хімічних реакцій. Цю властивість у 1865 р. встановив професор Харківського університету М.М.Бекетов. Пізніше, в 1867 р. норвезькі хіміки

К.М.Гульдберг і П.Вааге дали математичне обґрунтування цієї залежності й тим самим сформулювали закон діючих мас: швидкість хімічних реакцій при даній температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до степеня, відповідного їх стехіометричним коефіцієнтам.

За законом діючих мас швидкість реакції

$$nA + mB = qC + pD$$

визначається виразом

$$v = kC_A^n C_B^m \qquad /4.47/$$

де n, m – стехіометричні коефіцієнти; k – коефіцієнт пропорційності, який називають константою швидкості хімічної реакції. Якщо

$$C_A = C_B = 1, \quad T = const,$$

то $v = k$, тобто константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції і є важливою фізико-хімічною характеристикою кінетики хімічної реакції. Співставляючи константи швидкості для різних речовин за різних умов, вибираємо оптимальні умови їх перебігу і з'ясовуємо справжній механізм перетворення речовини. При цьому важливо визначити порядок реакції, наприклад, за речовиною A згідно з рівнянням /4.47/:

перший порядок

$$v = kC_A,$$

другий порядок

$$v = kC_A^2,$$

третій порядок

$$v = kC_A^3.$$

З допомогою цих кінетичних рівнянь можна розраховувати порядок реакції за величиною C_A. Якщо реакція має перший порядок за речовиною A і перший за речовиною B, тобто $v = kC_A C_B$, то вона має сумарний другий порядок. Як правило, порядок реакції визначається сумою $n+m$ показників рівняння /4.47/. У даному випадку елементарний акт зводиться до того, що молекули A і B повинні деформувати при зіткненні свої орбіталі, що приведе до порушення електронів різних енергетичних станів і появи нового хімічного зв'язку, наприклад,

$$H_2 + J_2 = 2HJ.$$

Підтримуючи експериментально $C_B = const$, дістанемо лінійну залежність v від C_A, тобто таку залежність, яка спостерігається для

мономолекулярної реакції. Така реакція фактично реалізується в участю твердої фази

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

тобто у випадку гетерогенної реакції, в якій $C_B = const$, і дана реакція має перший порядок. Для реакції першого порядку згідно з рівняннями /4.46/ і /4.47/ маємо

$$\frac{dC}{dt} = -kC;$$

або

$$\int_{C_0}^{C} d\ln C = -\int_{0}^{t} k\,dt.$$

Після інтегрування матимемо:

$$C = C_0 e^{-kt} \qquad /4.48/$$

чи

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

Отже, для реакції першого порядку залежність логарифма концентрації реагуючої речовини від часу являє собою пряму лінію, що дозволяє визначити константу швидкості реакції за кутом нахилу прямої. Звичайно, визначення другого і третього порядків реакцій більш складна задача як у експериментальному, так і в теоретичному плані, але в кожному разі основним критерієм є кінетичне рівняння. Як правило, порядок реакції збігається з числом молекул, які беруть участь у елементарному акті перетворення речовин, тобто збігається з молекулярністю. Молекулярність реакції визначається кількістю молекул, які в момент елементарного акту взаємодіють між собою, зумовлюючи хімічне перетворення речовин. В основному бувають молекулярні, двомолекулярні та тримолекулярні реакції. Так, відновлення міді – двомолекулярна реакція першого порядку.

4.4.3. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. Відомо, що при нагріванні швидкість руху молекул збільшується, а значить імовірність їх зіткнення зростає, що приводить до збільшення швидкості хімічних реакцій, але це не завжди має місце.

Залежність швидкості хімічних реакцій від температури досить складна, як це добре видно з рис. 4.8. Зниження швидкості реакції при підвищенні температури може відбуватись внаслідок зростання швидкості зворотної реакції порівняно зі швидкістю прямої або в деструкції каталізатора, наприклад, ферменту.

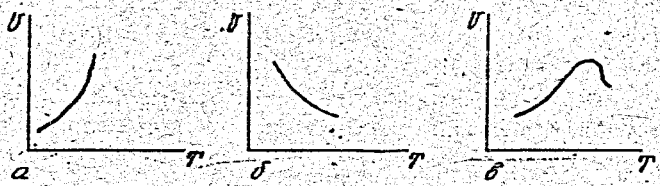


Рис. 4.8. Різні залежності швидкості хімічної реакції від температури

Швидкість одностадійних реакцій завжди збільшується з підвищенням температури. Вплив температури на швидкість реакції в досить широкому інтервалі температур виражається рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \qquad /4.49/$$

де k_0 – фактор частоти зіткнень; E_a – енергія активації, тобто кількість енергії, яку необхідно надати молю речовини, щоб перевести молекули в активний стан. Лише "активні" молекули здатні взаємодіяти. Отже достатньою умовою взаємодії необхідно вважати дотик між собою молекул, що утворюють активований комплекс $A\ldots B$ /рис. 4.9/. Щоб речовини A і B перетворились у речовину AB, необхідно створити умови для утворення активованого комплексу $A\ldots B$. Через стадію утворення такого комплексу обов'язково повинні перебігати пряма і зворотна реакції. Таким чином, E_a – енергія активації, яка йде на утворення активованого комплексу прямої реакції, тобто молекули повинні подолати енергетичний бар'єр. Якщо відбувається зворотна реакція, виникає необхідність подолати ще й додатковий бар'єр ΔH – тепловий ефект хімічної реакції. Значить, величина бар'єра, що заповідгає перетворенню речовин, буде в даному випадку більша, ніж прямої реакції, а тому речовина B є достатньо стійкою, як це видно з рис. 4.9.

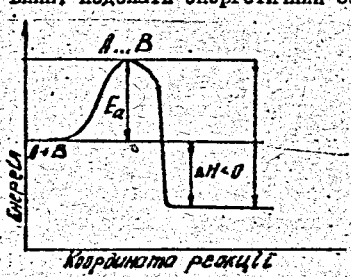


Рис. 4.9. Енергетична діаграма прямої і зворотної реакції

Якщо порівняти константу даної реакції при двох температурах T_0 і T згідно з рівнянням /4.49/ матимемо

$$\frac{k_T}{k_0} = exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

При зміні температури на 10 °С і при середній енергії активації -54,34 Дж/моль $k_T = 2k_{T_0}$. Враховуючи /4.47/, одержимо вираз

$$v_T = v_0 \gamma^{\frac{T-T_0}{10}}, \qquad /4.50/$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, що приймає значення 2-4. Співвідношення /4.50/ відоме як правило Вант-Гоффа, згідно з яким при підвищенні температури на 10 °С швидкість хімічної реакції збільшиться в 2-4 рази. Підвищення температури на 100 °С при $\gamma = 2$ збільшує швидкість у 1024 рази. Основна причина зростання швидкості полягає в утворенні так званих "активних молекул". Ось чому так ефективно впливає температура на перебіг хімічних реакцій. Хоча співвідношення /4.50/ має приблизний характер, але воно дає можливість оцінити поведінку хімічної системи в певних межах температур.

4.4.4. Фотохімічні та ланцюгові реакції. Реакції, які перебігають під дією фотонів, називаються фотохімічними. Один квант $h\nu$ поглинутої енергії викликає перетворення молекули. Фотохімічну реакцію, яка відбувається згідно з законом фотохімічної еквівалентності, можна описати формулою

$$n = \frac{E}{h\nu},$$

де E – кількість енергії, поглинутої речовиною; n – число молекул, які прореагували. Тому n ще називають "квантовим виходом фотореакції". Кванти енергії можуть витрачатись на збудження коливання атомів, атомних груп тощо. Класичним зразком фотохімічної реакції, що набула широкого технічного використання, є розклад галогеніду срібла

$$2AgBr \xrightarrow{2h\nu} 2Ag + Br_2.$$

Механізм фотохімічних реакцій полягає в тому, що під час дії світла утворюються активні частинки, які називають радикалами. Високі швидкості перетворення речовин характерні для реакцій, які відбуваються за участю вільних радикалів. Радикалом називається група атомів

або атом, що має неспарений електрон. Радикал позначається $R^{\cdot}$, наприклад:

Вільні радикали надзвичайно реакційноздатні частинки, нестійкі, живуть частки секунди. Вони можуть бути ініціаторами перетворення інших неактивних молекул.

Для прикладу розглянемо відому реакцію

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

що проходить дуже повільно в темряві й при звичайній температурі. Швидкість цієї реакції значно збільшується при дії світла на реакційну суміш. Такий тип реакцій німецький хімік М.Боденштейн назвав ланцюговими. Збільшення швидкості реакції пояснюється утворенням вільних радикалів та особливостями перебігу реакції за ланцюговим механізмом.

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl^{\cdot};$$
$$H_2 + h\nu = 2H^{\cdot};$$
$$Cl_2 + H^{\cdot} = HCl + Cl^{\cdot};$$
$$H_2 + Cl^{\cdot} = HCl + H^{\cdot};$$
$$H^{\cdot} + Cl_2 = HCl + Cl^{\cdot}.$$

Отже, хімічними ланцюговими реакціями називаються такі, в яких поява вільного радикала спричиняє хімічне перетворення величезної кількості молекул. Ланцюгові реакції складаються з послідовних стадій, які швидко йдуть одна за одною. Реакція відбувається до того часу, поки не обірветься ланцюг в результаті рекомбінації радикалів, наприклад;

$$H^{\cdot} + Cl^{\cdot} \longrightarrow H:Cl.$$

М.М.Семенов та Ю.Б.Харитон відкрили новий клас реакцій на прикладі окислення фосфіну. В координатах $P - T$ спостерігалися чіткі критичні явища /рис. 4.10/. У заштрихованій області реакція відбувається миттю, тобто йде самоокислення, яке має верхню та нижню межі. Це дало вченим можливість зробити висновок, що в цій області реакція відбувається за ланцюговим розгалуженим механізмом. Теорію ланцюгових реакцій одночасно розробили М.М.Семенов /СРСР/ та С.Хіншелвуд /Англія/*. Теорія пояснила механізм ланцюгових реакцій за участю

* У 1964 р. М.М.Семенов та С.Хіншелвуд за серію праць у галузі теорії ланцюгових реакцій одержали Нобелівську премію.

радикалів та молекул, розмноження радикалів та активних молекул, які ініціюють реакцію, а також реакції, які відбуваються з вибухом.

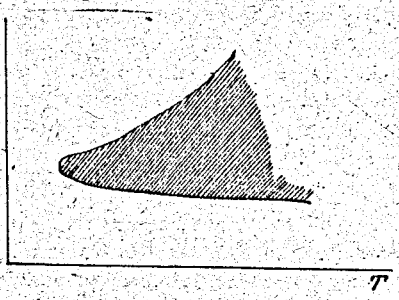


Рис. 4.10. Область спалаху

Прикладом ланцюгової розгалуженої реакції може бути окислення водню /рис. 4.11/. У цьому процесі цикл ланцюга складається з послідовних стадій:

1/ зародження ланцюга

$$H_2 + h\nu = 2H^{\cdot},$$

2/ розгалуження ланцюга

$$H^{\cdot} + O_2 = OH^{\cdot} + O^{\cdot} - 66{,}88 \text{ кДж},$$

3/ продовження ланцюга

$$O^{\cdot} + H_2 = OH^{\cdot} + H^{\cdot} - 8{,}36 \text{ кДж},$$

4/ утворення речовини

$$OH^{\cdot} + H_2 = H_2O + H^{\cdot} + 58{,}52 \text{ кДж}.$$

Ланцюгові реакції складають фундаментальну основу сучасної фотохімії та плазмохімії.

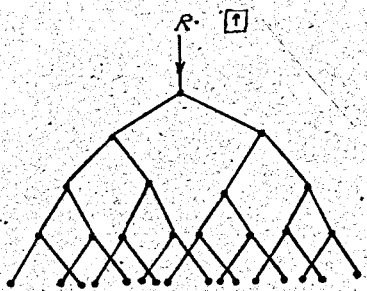


Рис. 4.11. Схема ланцюгової розгалуженої реакції

У підрозд. 3.6 вже йшлося про плазмений стан речовини. Плазму одержують у генераторах плазми, які мають різні будову залежно від температурного режиму процесу. Досить широке використання має плазмова технологія в промисловості, зокрема, в мікроелектроніці для формування плівок у плазмі. Плівки використовують для виготовлення робочих елементів для гібридних схем, транзисторів тощо. Плазмохімічне утворення плівки виконують у вакуумі /10^{-1} – 10 торр/ під впливом високочастотного розряду. У плазмі можна здійснювати різні

хімічні перетворення, одержувати речовини, наприклад, карбід кремнію SiC із хлорсилану CH_3SiCl_3, плівки. Карбід кремнію знайшов широке використання у напівпровідниковій та електротехнічній промисловості. Плазмохімічні реакції можуть бути нерівноважними або квазірівноважними. Як правило спостерігається зрушення рівноваги, що дозволяє формувати кристалічну структуру методом епітаксії за рахунок певних реакцій, наприклад

$$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$$

Епітаксією називається процес нарощування шарів плівки кристалічної структури реалізацією орієнтуючої дії підкладки, яка в силу своєї природи керує цим процесом /рис. 4.12/. Якщо суміш газів, наприклад тетрахлориду кремнію та водню, пропустити через трубку 1, то на підкладці 2 кремнію 2, нагрітої до температури 1200 °С, відбудеться реакція відновлення кремнію та утворення епітаксіальної плівки.

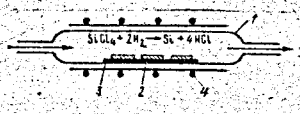
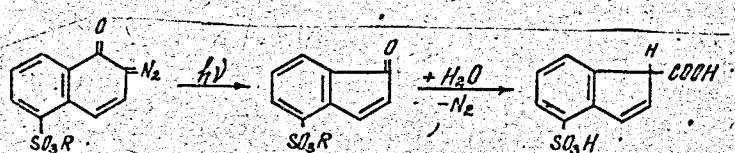


Рис. 4.12. Прилад для одержання епітаксіальної плівки

Важливим напрямком застосування фотохімічних реакцій є фотолітографія, що входить до методів планарної технології мікроелектроніки. Суть фотолітографії полягає в тому, що на поверхню підкладки наносять тонкий шар світлочутливого матеріалу – фоторезисту, тобто матеріалу, що здатний до фотохімічних реакцій. Залежно від цих реакцій фоторезисти поділяють на позитивні та негативні. До позитивних відносять фоторезисти,які під впливом світла зміцнюються,наприклад, фотополімеризацією. Плівка фоторезиста при цьому набуває властивостей нерозчинності. Негативні – навпаки, після фотохімічної реакції стають розчинними. Прикладом негативних фоторезистів можуть бути похідні оксихіноніазидів, які є досить чутливими до світла.



Реакція відбувається з великим квантовим виходом інденкарбонової кислоти, що добре розчиняється лужними розчинами й легко вимивається з поверхні підкладки, залишаючи на ній неопромінений рельєф. Опромінювання здійснюють через фотошаблон, який відповідає мікрозображенню необхідного елемента мікроелектроніки.

4.4.5. Хімічний потенціал. Для зворотних хімічних реакцій згідно з законом збереження енергії

$$E_в = E_а + \Delta H, \qquad /4.51/$$

де $E_а$ і $E_в$ – енергії активації прямої та зворотної реакцій.

Отже, на стан реагуючих речовин впливають кінетичні й термодинамічні фактори. Стан хімічної рівноваги характеризується тим, що речовини перетворюються в продукти реакції /пряма реакція/, і навпаки, продукти реакції перетворюються у вихідні речовини /зворотна реакція/ з однаковими швидкостями. За даних умов виникає динамічна рівновага прямого і зворотного процесів, тобто хімічні реакції відбуваються як термодинамічно рівноважні процеси. Тому досить мала зміна в стані рівноваги задовольняє рівняння /4.36/. Зміна вільної енергії – це найбільш вдалий критерій перебігу реакцій. Якщо в системі відбувається зміна числа молів за рахунок хімічної реакції, або переходу речовини з однієї фази в іншу, то їх необхідно врахувати через зміну внутрішньої енергії або вільної енергії Гіббса введенням у рівняння /4.36/ відповідного члена

$$dG = v\,dp - S\,dT + \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i. \qquad /4.52/$$

де $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \mu$ – хімічний потенціал.

Визначимо хімічний потенціал ідеальних розчинів або газів. При сталій температурі рівняння /4.21/ має вигляд

$$dS = R\frac{dv}{v}; \quad \text{або} \quad S = S_0 + R\ln v.$$

Для одного моля газу $v = \frac{1}{c}$, оскільки об'єм – величина, обернено пропорційна концентрації, маємо вираз для ентропії

$$S = S_0 - R\ln c. \qquad /4.53/$$

Підставивши цей вираз у рівняння /4.30/, для i-го компонента маємо

$$G_i = G_i^0 + RT\ln c_i. \qquad /4.54/$$

де $G_i^0 = H_i - TS_{0,i} = const.$

Як випливає із рівняння /4.52/, енергія Гіббса залежить від кількості компонентів у системі, а тому загальна величина G дорівнюватиме сумі $\sum n_i G_i$ всіх компонентів.

$$G = \sum_{i=1}^{i=k} n_i G_i = \sum_{i=1}^{i=k} n_i G_i^\circ + \sum_{i=1}^{i=k} n_i RT \ln C_i$$

Диференціюючи це рівняння по n_i, дістанемо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i = G_i^\circ + RT \ln C_i.$$

При $C_i = 1$, $\mu_i = G_i^\circ = \mu_i^\circ$, тобто вираз для хімічного потенціалу ідеальних систем має вигляд

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i, \qquad /4.55/$$

а для реальних

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \qquad /4.56/$$

де a_i – активність i-го компонента у системі. Концентрація і активність мають зв'язок $a = \gamma C$; γ – коефіцієнт активності.

Звідси $\gamma = \frac{a}{C}$, тобто коефіцієнт активності є мірою відхилення властивостей реальних систем від ідеальних. Хімічний потенціал є фактором інтенсивності подібно температурі й тиску. Для міжфазової рівноваги $dG = 0$. У такому випадку для двофазової системи при $T = const$, $p = const$, враховуючи /4.52/ та

$$\mu(\alpha) dn_\alpha = -\mu(\beta) dn_\beta$$

дістанемо

$$\mu(\alpha) \rightleftharpoons \mu(\beta). \qquad /4.57/$$

Це рівняння є умовою рівноваги між фазами α і β, де знаходиться i-й компонент. Воно справедливе для будь-якого колективу частинок, наприклад, для провідників, що перебувають у контакті між собою. Рівновага електронного газу визначається рівністю хімічних потенціалів у кожному з них.

4.4.6. Хімічна рівновага. Вираз для стану рівноваги досить просто можна одержати на основі кінетики хімічних реакцій.

Якщо реакція

$$nA + mB \rightleftharpoons qC + pD \qquad /4.58/$$

зворотна, то з часом у системі наступає хімічна рівновага /рис.4.13,а/. Це значить, що реакція відбувається у прямому і зворотному напрямках, а концентрації реагуючих речовин в системі не змінюються. Зрозуміло, що при такій умові наступає динамічна рівновага між концентраціями вихідних речовин і концентраціями продуктів реакцій, тобто швидкість прямої реакції $v_1 = k_1 C_A^n C_B^m$ дорівнює швидкості зворотної реакції $v_2 = k_2 C_C^q C_D^p$.

Отже, кінетичним критерієм рівноваги є $v_1 = v_2$. Це дає можливість одержати вираз для константи хімічної рівноваги

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^q \cdot C_D^p}{C_A^n \cdot C_B^m} = K_C. \qquad /4.59/$$

Таким чином, кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа K_C, яка називається константою хімічної рівноваги. Відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції, піднесених до степеня, відповідного їх стехіометричним коефіцієнтам, до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин, піднесених до степеня, відповідного їх коефіцієнтам при даній температурі, є величиною сталою.

Константу рівноваги досить часто використовують для розрахунків, визначення оптимальних умов роботи технологічних апаратів.

Синтез аміаку на виробництві відбувається за схемою

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Згідно з рівнянням /4.59/ константа синтезу аміаку має вигляд:

$$K_{NH_3} = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3}.$$

Якщо в систему додатково вводити суміш, яка складається з одного моля азоту і трьох молів водню, це буде сприяти утворенню необхідного продукту - аміаку. Для реакції /4.58/ згідно з рівнянням /4.52/ в ізобарно-ізотермічних умовах, беручи до уваги /4.57/, матимемо

$$dG = \mu_A \, dn_A + \mu_B \, dn_B - \mu_C \, dn_C - \mu_D \, dn_D. \qquad /4.60/$$

Якщо маси компонентів n_A, n_B, n_C та n_D хімічної реакції /4.58/ виражаються в молях на літр, їх зміна прямо пропорційна стехіометричним коефіцієнтам:

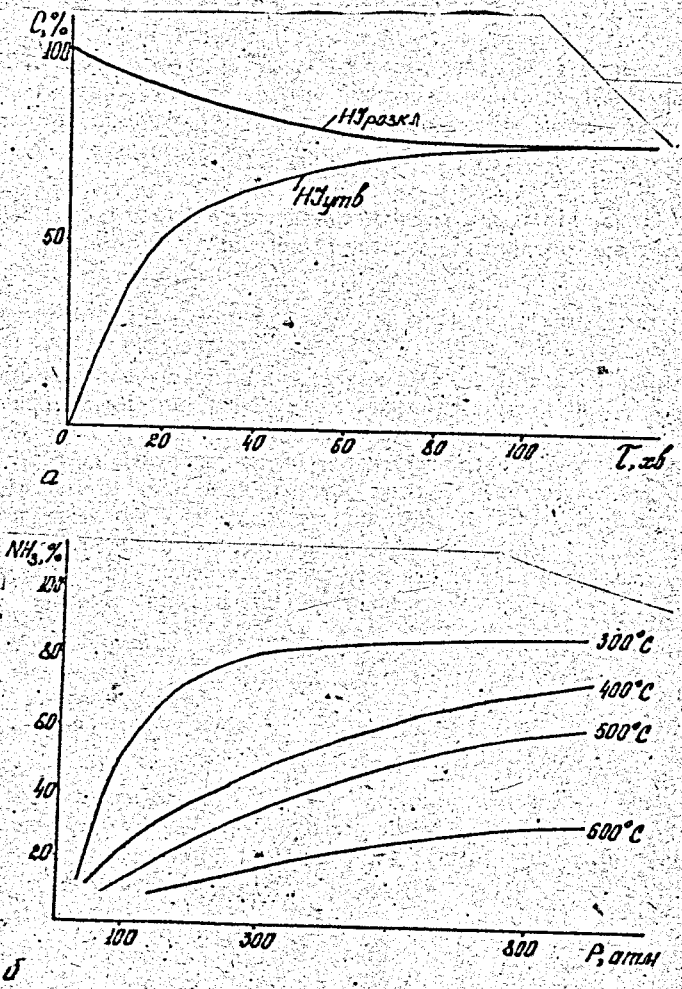


Рис. 4.13. Хімічна рівновага у системі $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ (а) та її зсув у системі $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (б)

$$\frac{dn_A}{n} = \frac{dn_B}{m} = \frac{dn_C}{q} = \frac{dn_D}{p} = dx.$$

Тому на основі /4.60/

$$\frac{dG}{dx} = n\mu_A + m\mu_B - q\mu_C - p\mu_D.$$

Беручи до уваги умову рівноваги $dG=0$, підставимо в це рівняння вираз хімічного потенціалу /4.55/.

$$\ln\frac{C_C^q C_D^p}{C_A^n C_B^m} = \frac{n\mu_A^\circ - m\mu_B^\circ + q\mu_C + p\mu_D^\circ}{RT} = const. \quad /4.61/$$

Для стану рівноваги цей вираз можна подати так

$$RT\ln\frac{C_C^n C_D^p}{C_A^m C_B^n} - RT\ln K_C = 0.$$

Якщо концентрації C_C, C_D, C_A, C_B є нерівноважними, то система здатна виконувати роботу. Тоді

$$-A = \Delta G = RT\ln\frac{C_C^q C_D^p}{C_A^m C_B^n} - RT\ln K_C, \quad /4.62/$$

де K_C – константа, яка виражається через концентрації /може виражатися також через парціальні тиски/. Рівняння /4.62/ дозволяє вираховувати ΔG° і зробити висновок про напрямок процесу. Для рівноваги, коли $\Delta G = 0$,

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_C. \quad /4.63/$$

Якщо G° має негативне значення, то $K_C > 1$, отже, реагуючі речовини в стандартних умовах взаємодіють, утворюючи продукти реакції.

4.4.7. Зрушення хімічної рівноваги. Як видно з рівняння Арреніуса /4.49/, температура впливає на константи хімічних реакцій, отже при цьому швидкість прямої та зворотної реакцій змінюється в неоднаковій мірі, що приводить до зсуву стану рівноваги в той чи інший бік /рис. 4.13,б/. Тому вплив температури на стан рівноваги можна розглядати з точки зору кінетичних або термодинамічних уявлень. З термодинаміці вплив температури розглядається на основі рівняння Гіббса – Гельмгольца /4.40/. Розглянемо вплив температури

на константу рівноваги, виходячи з рівняння /4.49/. Для прямої реакції матимемо

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

або

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \qquad /4.64/$$

Аналогічно для зворотної реакції згідно з /4.51/ маємо

$$\frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E_B}{RT^2}. \qquad /4.65/$$

Якщо порівняти рівняння /4.59/ з рівнянням /4.64/ та /4.65/ і вирахувати /4.51/, можна встановити, що

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}. \qquad /4.66/$$

Здавалося б, що для теоретичного визначення константи рівноваги досить проінтегрувати це рівняння

$$\ln K_c = -\int \frac{\Delta H}{RT^2}\,dT + const.$$

Однак константу інтегрування не так просто визначити, оскільки ентальпія процесу також залежить від температури. Тут можна використати різні наближені методи, але зручніше виконати інтегрування у деякому інтервалі температур, в якому ΔH істотно не змінюється.

$$\ln K_c = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad /4.67/$$

Змінюючи температуру, можемо досягти такого стану, коли зворотна реакція спочатку зміщується в один, а потім у другий бік.

Розглянемо реакцію диспропорціювання

$$GeCl_4 + Ge \rightleftharpoons 2GeCl_2,$$

яка має виключно велике значення в сучасній технології мікроелектроніки. Ця реакція при температурі 350 °С і тиску 100 мм рт.ст. відбувається в напрямку утворення германію, а при температурі вище 600 °С – в напрямку утворення дихлориду германію. Зрозуміло, що це дає можливість керувати технологічними процесами. Як мовилось вище, зрушення рівноваги можна досягти, змінюючи концентрацію реагуючих речовин чи тиск.

4.5. Гетерогенні процеси

У цьому підрозділі розглядаються основні фізико-хімічні явища, що відбуваються на межі поділу фаз, включаючи гетерогенні хімічні реакції як основу для розуміння всіх інших видів процесів. Виникнення вказаних явищ супроводжується зміною міжфазної вільної енергії. Необхідною умовою започаткування різних міжфазних процесів, у тому числі й хімічних реакцій, є контакт двох фаз. При цьому створюється межа поділу фаз особливого стану, яка характеризується вільною поверхневою енергією. Розвиток процесів залежить від співвідношення хімічних потенціалів першої та другої фази, а швидкість – від багатьох факторів, зокрема, дифузії, конвекції, адсорбції, тощо. Дифузія – це процес перенесення речовини внаслідок перепаду хімічного потенціалу в різних точках фази. Конвекція – це процес перенесення речовини під дією зовнішніх сил, наприклад, механічних, перемішуванням густих частин системи, тепловим збуренъ тощо.

Міжфазове концентрування речовини називається адсорбцією. Ці явища виконують особливу роль при перебігу гетерогенних процесів. Тому встановлення основних закономірностей гетерогенних процесів дозволяє розв'язати велике коло сучасних проблем теоретичного та прикладного плану.

4.5.1. Гетерогенні хімічні реакції. У гетерогенних хімічних процесах реагуючі речовини перебувають, як правило, в різних фазах, але реакція відбувається в межах граничного шару, що утворюється на межі поділу фаз; тверде тіло – рідина, тверде тіло – газ. Швидкість хімічної реакції /4.46/ буде залежати також від площі поверхні поділу фаз або просто від площі поверхні твердого тіла. Тому швидкість хімічної реакції відносять до одиниці поверхні, а формула /4.46/ набуває вигляду

$$v = \frac{dC}{S dt} . \qquad /4.68/$$

Із збільшенням площі S швидкість перетворення речовин dc/dt у системі зростає, тобто швидкість пропорційна площі поверхні поділу фаз. Однак швидкість гетерогенних реакцій залежить від багатьох стадій, які притаманні гетерогенним процесам. Перша стадія – підведення реагуючих речовин до поверхні, де відбувається хімічна реакція, друга – гетерогенна хімічна реакція на межі поділу фаз. Третя стадія полягає в процесі відведення продуктів реакції. Підведення

реагуючих речовин та відведення продуктів реакції здійснюється внаслідок дифузії та конвекції.

Вище вказувалось, що хімічна реакція може перебігати через певні стадії. Коли процес відбувається у стаціонарному режимі, то швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії, а всі інші стадії відбуваються з однаковими швидкостями.

Одних хімічну реакцію можуть обмежувати стадії транспорту речовин. Якщо швидкість реакції буде більшою, ніж швидкість підведення або відведення реагуючих речовин чи продуктів реакції дифузією, конвекцією, то швидкості всіх інших стадій визначатиметься швидкістю дифузії. В цьому випадку виникає ситуація, коли процес лімітується якоюсь дифузії, яка спричиняє вирівнювання концентрації так, що її градієнт d_c/d_x завжди прагне до нуля, а потенціал у різних точках фаз до $\mu_1 = \mu_2$. Перетворення речовин на поверхні приводить до підтримання цього градієнта, який дозволяє використати закони Фіка для процесів. Стадія дифузії є лімітуючою і формально реакція відповідає рівнянню першого порядку, оскільки швидкість її прямо пропорційна концентрації. Стадію дифузії можна прискорити перемішуванням компонентів, що приводить до зростання швидкості. Стаціонарне значення потоку з /3.62/, коли він направлений до $x = 0$,

$$j = \mathcal{D}\frac{dc}{dx} = \mathcal{D}\,grad\,C. \qquad /4.69/$$

Це означає, що при стаціонарному режимі градієнт концентрації в системі на різних відстанях X від поверхні, хоч концентрація речовини змінюється з відстанню X, а саме: зростає так, що $\frac{dc}{dx}$ величина додатня. Тому можливо визначити розподіл концентрації від поверхні у глибину фази, наприклад у розчин.

Із рівняння /4.69/ маємо, що

$$\frac{dc}{dx} = A \quad \text{чи} \quad C = Ax + B, \qquad /4.70/$$

де A і B – константи.

Визначимо ці константи. При $x = 0$ концентрації на межі поділу фаз або поверхневі концентрації $C = B = C_s$. Якщо $X = \delta$, де δ – товщина дифузійного шару, то $C = -\delta A + C_s = C_o$, звідси

$$A = \frac{C_o - C_s}{\delta},$$

де C_o – об'ємна концентрація фази, в якій присутня реагуюча речовина.

Отже, розподіл концентрації реагуючого компонента в глибину фази на основі /4.70/ виразимо

$$C = \frac{C_o - C_s}{\delta} x + C_s . \qquad /4.71/$$

На рис. 4.14 показано розподіл концентрації в межах дифузійного шару: якщо $X = 0$, то $C = C_s$, якщо $X = \delta$, то $C = C_o$.

Таким чином, у стаціонарному режимі концентрація є лінійною функцією відстані від межі поділу фаз.

Стаціонарний режим буде реалізуватись, якщо концентрації C_s, C_o та δ будуть сталими. Так, близький до стаціонарного процес розчинення металів у кислотах:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

або хімічне та електрохімічне відновлення металів. У будь-який момент часу для стаціонарного потоку в межах дифузійного шару $grad C$ є величиною сталою

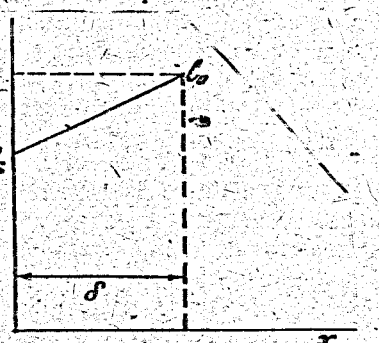


Рис. 4.14. Розподіл концентрації реагуючої речовини в глибину фази

$$grad C = \frac{dC}{dx} = \frac{C_o - C_s}{\delta} = const . \qquad /4.72/$$

Визначимо швидкість реакції, яка відбувається в дифузійному режимі, або яка лімітується дифузією. Потік /4.69/ на одиницю площі поверхні в межах дифузійного шару

$$j = \frac{dn}{S dt} = \frac{V dc}{S dt} , \qquad /4.73/$$

де V – об'єм, в якому відбувається дифузія; n – число молів, що дифундує в цей об'єм через площину S.

На основі виразів /4.69/, /4.72/ та /4.73/ дістанемо:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta V} (C_o - C_s) , \qquad /4.74/$$

де $C_s < C_o$.

Рівняння справедливе для багатьох процесів, де має місце стаціонарна дифузія.

Може спостерігатись зворотний випадок, коли процес лімітується відведенням речовини від межі поділу фаз. Прикладом може бути процес розчинення речовини. Коли $C_0 < C_s$, відбувається стадія відводу речовин від межі поділу фаз і $\frac{dc}{dx} < 0$. Таке саме явище спостерігається при взаємодії цинку з кислотою. Слід зазначити, що виділення водню приводить до появи конвективної дифузії, яка збільшує швидкість гетерогенної реакції /бульбашки водню, що виділяються в результаті реакції, спричиняють перемішування і прискорюють перенос речовини/.

Проблема кінетики гетерогенних реакцій досить складна й неоднозначна, містить багато вірогідних варіантів перебігу різних стадій.

4.5.2. Поверхнева енергія. Найважливішим параметром, з допомогою якого можна характеризувати стан межі поділу, є поверхневий натяг σ. У даний час можливо визначити поверхневий натяг тільки на межі поділу рідина – газ та рідина – рідина. Проблема вимірювання σ твердого тіла ще не вирішена. Утворення будь-якої межі фаз пов'язане з появою поверхневого натягу. На рис. 4.15 схематично показана дія міжмолекулярних сил на межі поділу фаз рідина – газ. Вплив молекул газу Γ на властивості межі поділу фаз настільки малий, що ним можна знехтувати. Стан молекули A, яка міститься в об'ємі речовини, відрізняється від стану молекул $Б$ і $В$ на межі поділу. Молекулярні сили молекул $Б$ і $В$ нескомпенсовані, їх рівнодіючі f_2 направлені у бік рідкої фази. Тому кожна молекула, яка розташована на межі поділу, прагне потрапити в об'єм рідини і випровхнути молекулу A, міжмолекулярні сили f_1 якої скомпенсовані. При такій ситуації настає динамічна рівновага: скільки молекул із поверхні переходить в об'єм рідини фази, стільки ж із об'єму переходить на поверхню. При цьому молекулярні сили останніх виявляються незрівноваженими. Таким чином, межа поділу фаз завжди перебуває в особливому стані, де молекули мають надлишок енергії порівняно з молекулами, які розташовані в об'ємі фази.

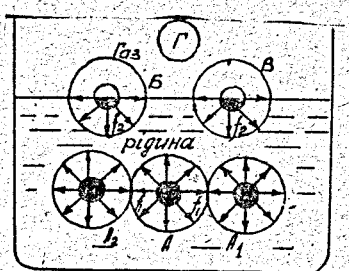


Рис. 4.15. Дія міжмолекулярних сил на межі поділу фаз

Надлишок енергії молекул на межі поділу фаз порівняно з енергією внутрішніх молекул фази називається вільною поверхневою енергією.

Якщо для утворення S ($см^2$) поверхні витрачено енергії F, то питому вільну поверхневу енергію визначають за формулою, $Дж/м^2$,

$$\sigma = \frac{F}{S},$$

де σ – поверхневий натяг.

Звідси вільна поверхнева енергія

$$F = S\sigma. \qquad /4.75/$$

Вільна поверхнева енергія залежить від температури і природи дотикаючих фаз, а поверхневий натяг є фізико-хімічною характеристикою стану межі поділу фаз.

4.5.3. Суть явища адсорбції. Явище адсорбції можна продемонструвати з допомогою приладу, який складається із закритої посудини A, яка з'єднана з манометром B /рис. 4.16/.

Посудину A заповнюють хлором, а потім через заставку D вводять активоване вугілля C і спостерігають зміну рівня рідини в манометрі B. Понижения рівня рідини в правому коліні манометра вказує на зменшення тиску в посудині A. Це може статися в результаті поглинання хлору вугіллям.

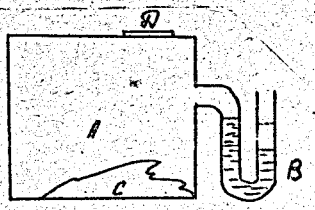


Рис. 4.16. Прилад для демонстрації явища адсорбції

Процес поглинання речовини однієї фази іншою називають сорбцією. Речовину, яка поглинає інші речовини, називають сорбентом, а поглинаючі речовини – сорбтивами. Слід розрізняти три види сорбції: адсорбцію, абсорбцію, хемосорбцію.

Процес концентрування речовини на межі поділу фаз називають адсорбцією. При адсорбції згідно з рівнянням /4.75/ змінюється вільна поверхнева енергія.

Процес поглинання речовини і розподіл її по всьому об'єму сорбента називають абсорбцією.

Хемосорбцією називають поглинання речовини, яке супроводжується не тільки зміною вільної енергії поверхні, але й зміною хімічного зв'язку адсорбуючої речовини і виділенням енергії.

Отже, адсорбцію можна характеризувати енергетичними змінами в системі, а саме – теплотою адсорбції, яка виділяється при адсорбції одного моля речовини.

4.5.4. Ізотерми адсорбції. Поверхнево-активні речовини. Таким чином, адсорбція – це поверхневий надлір речовини, який приводить до зміни вільної поверхневої енергії. Якщо адсорбція супроводжується пониженням поверхневого натягу, то цей процес, згідно з рівнянням /4.75/, є термодинамічно вигідним. Він йде самочинно до встановлення адсорбційної рівноваги, при якій швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції. Найбільш наочно характеризує адсорбцію рівняння Гіббса, яке можна вивести, скориставшись рівнянням /4.52/.

При $T = const$ рівняння /4.52/ має вигляд

$$dG_i = dA + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i . \qquad /4.76/$$

Для перенесення моля розчиненої речовини із об'єму фази на межу поділу фаз S необхідно виконати роботу, яка згідно з рівнянням /4.75/

$$dA = S d\sigma .$$

Тому після інтегрування /4.76/ при сталих відносних мас, матимемо

$$G_i = S\sigma = \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i n_i .$$

Повний диференціал dG без зміни площі поверхні поділу фаз

$$dG_i = S d\sigma + \sum_{i=1}^{i=k} n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i \qquad /4.77/$$

У стані рівноваги

$$dG_i - \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i = 0,$$

тобто для компонента, що адсорбується, з /4.77/ маємо

$$\frac{n}{S} = \Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} . \qquad /4.78/$$

Враховуючи це рівняння, отримаємо рівняння Гіббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dC}, \qquad /4.79/$$

де Γ – адсорбція, моль/см^2. Рівняння Гіббса виражає залежність від концентрації розчину адсорбції. Відношення $\frac{d\sigma}{dC}$ П.О.Ребіндер назвав поверхневою активністю. Всі речовини, які в розчиненому стані мають $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, називаються поверхнево-активними речовинами (ПАР), якщо $\frac{d\sigma}{dC} = 0$ – неактивними речовинами і коли $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ – інактивними.

Більшість органічних сполук є поверхнево-активними речовинами, тобто вони знижують поверхневий натяг. Модель адсорбції молекули поверхнево-активної речовини на поверхні води зображено на рис.4.17. Гідрофобну частину молекули, яка погано взаємодіє з водою, позначають риском, а гідрофільну – кільцем. Остання взаємодіє з водою, а тому твердять, що відбувається процес змочування.

Рис. 4.17. Модель взаємодії поверхнево-активної речовини з водою

На рис. 4.18 показана залежність величини адсорбції, яка розрахована за рівнянням /4.79/, і поверхневого натягу від концентрації поверхнево-активної речовини при $T = const$. Із рисунка видно, що при $C \to \infty$ адсорбція досягає граничного значення Γ_∞, тобто при утворенні мономолекулярної плівки досягається максимальне значення поверхневого надміру речовини.

Це можна пояснити за допомогою рис. 4.19, де показана орієнтація полярних молекул поверхнево-активної речовини. Молекули води взаємодіють з полярною частиною молекул ПАР. Орієнтація ПАР на межі поділу фаз залежить від їх розмірів, здатності до адсорбції, але гідрофільна частина завжди звернена до води. Якщо концентрація ПАР невелика, то її молекули лежать вільно на поверхні /рис. 4.19,а,с/. При

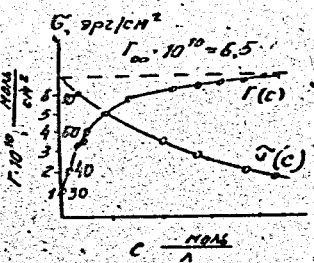


Рис. 4.18. Ізотерма адсорбції і поверхневого натягу розчинів ізоамілового спирту

а б в

Рис. 4.19. Модель стану межі поділу розчинів ПАР

високій концентрації утворюється густий моношар молекул ПАР – "частокіл" Ленгмюра /рис. 4.19,в/ і подальше збільшення концентрації не змінює адсорбції. Тут важливо підкреслити, що молекула займає певну площу на поверхні, яка відповідає її розмірам, що дозволило визначити розміри молекул

$$S_M = \frac{1}{N\Gamma_\infty}, \qquad /4.80/$$

де N – стала Авагадро.

У даний час адсорбція досліджується в різноманітних системах. Вплив її на різні процеси надзвичайно великий.

Для дослідження адсорбції на межі поділу фаз тверде тіло – газ чи тверде тіло – рідина при сталій температурі слід використовувати рівняння Фрейндліха

$$\frac{x}{m} = ac^{\frac{1}{n}}, \qquad /4.81/$$

де x – кількість адсорбованої речовини; m – маса адсорбента; c – рівноважна концентрація речовини, яка адсорбується; a і n – сталі величини, які характеризують адсорбцію даної системи.

Із рівняння /4.81/ випливає, що при $c = 1$ $a = \frac{x}{m}$, де a – кількість адсорбованої речовини на 1 г адсорбента. Для визначення констант рівняння /4.81/ використовують графічний метод аналізу. З цією метою рівняння записують у вигляді

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg c.$$

Звідси випливає, що в координатах $\lg \frac{x}{m} - \lg c$ залежність лінійна. Будують графік, де на осі ординат відкладають $\lg \frac{x}{m}$, а на осі абсцис $\lg c$. Якщо дістаємо лінійні залежність AB, то експериментальні дані задовольняють рівнянню /4.81/. Графічним методом, як показано на рис. 4.20, визначають константи: $\lg \frac{x}{m} = \lg a = BC$; $\frac{1}{n} = \operatorname{tg}\alpha$.

Слід відзначити, що адсорбція на межі поділу тверда фаза – газ чи просто на твердій поверхні надзвичайно поширена і має місце в різноманітних системах. Тому її роль у промисловості важко переоцінити. Це явище використовують для вдосконалення технологічних процесів: збагачення руд, буріння гірських порід, обробки металів і матеріалів, освітлення вин, цукрового сиропу тощо.

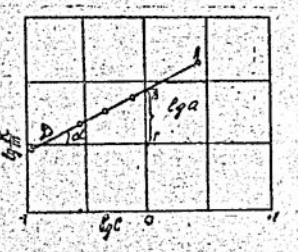


Рис. 4.20. Ізотерма адсорбції Фрейндліха в логарифмічних координатах

Вперше М.Д.Зелінський запропонував використати явище адсорбції для захисту організму від отруйних речовин у повітрі. На цій основі був створений протигаз, який тільки в першу імперіалістичну війну врятував життя тисячам солдат.

З явищем адсорбції пов'язана хроматографія як метод аналізу хімічного складу систем. Цей метод дав можливість на основі вибіркової адсорбції розділити речовини шляхом пропускання розчинів або газів через колонку, наповнену шаром адсорбента, а потім аналізувати їх. У верхній частині адсорбента колонки буде поглинатись речовина, що краще адсорбується даним адсорбентом. У наступній частині адсорбента поглинатиметься друга речовина, що слабше адсорбується ніж перша, тобто утворюються різні зони, які містять той чи інший компонент. Часто зони набувають різного забарвлення. Зони відокремлюються одна від одної, а речовини, які містяться в них, ідентифікуються.

З допомогою приладів – хроматографів з автоматичною реєстрацією концентрацій окремих компонентів, забезпечують інструментальний контроль забруднення навколишнього середовища. Хроматографічний метод аналізу характеризується великою точністю та селективністю.

4.5.5. Каталіз. Каталізом називається явище зміни швидкості хімічних реакцій під впливом певних речовин, присутніх у сфері реакції, які кількісно не змінюються в ній.

Речовини, котрі беруть участь у хімічній реакції, збільшуючи її швидкість, а після реакції залишаються незмінними в хімічному відношенні, називаються каталізаторами, а каталіз – позитивним. Речовини, що сповільнюють швидкість хімічних реакцій, називаються інгібіторами, а каталіз – негативним.

Відомо три види каталізу – гомогенний, гетерогенний та ферментативний. Якщо реагуюча речовина і каталізатор перебувають в одній фазі, такий каталіз називається гомогенним.

При гетерогенному каталізі реагуюча речовина і каталізатор перебувають у різних фазах, а реакція перебігає на межі поділу фаз. Часто каталізатор перебуває в кристалічному стані.

Ферментативний каталіз здійснюється в біологічних системах під впливом специфічних каталізаторів – білків, які називаються ферментами.

Загальної теорії каталізу не існує. Однак можна твердити, що в усіх випадках каталіз зумовлює зміну енергії активації, яка визначається рівнянням /4.49/. У логарифмічній формі рівняння /4.49/ має вигляд

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \qquad /4.82/$$

Залежність логарифма константи швидкості реакції $\ln k$ від $1/T$ виражається прямою, кут нахилу якої і визначає E_a/R. Це дає можливість обчислити ентальпію активації одного моля речовини

$$\Delta H_a = E_a - RT. \qquad /4.83/$$

З рівняння видно, що збільшення температури дуже знижує ентальпію активації. Внесення каталізатора в реакційну систему також зменшує енергію активації, бо реагуюча речовина взаємодіє з каталізатором. Характерним для всіх каталізаторів є те, що вони взаємодіють з реагуючою речовиною, утворюючи проміжні сполуки. Каталізатор не впливає на стан рівноваги, в противному випадку це суперечило б законам термодинаміки.

Енергія, яка необхідна для подолання енергетичного бар'єра,

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$$

або, враховуючи /4.24/ та /4.83/,

$$\Delta G_a = E_a - RT\left(1 + \frac{1}{N}\ln\frac{\omega_B}{\omega_A}\right), \qquad /4.84/$$

де ΔS_a – ентропія активації; ω_A і ω_B – імовірності переходу речовин A і B через енергетичний бар'єр ΔG_a.

Рівняння /4.84/ дає співвідношення між енергією активації та імовірністю переходу речовин, яке визначає загальний енергетичний бар'єр.

Щоб відбулося збільшення швидкості реакції та утворення проміжної сполуки, повинна виконуватись умова $\Delta G_a \leq 0$. Якщо $\Delta G_a > 0$,

то реакція гальмується, тобто відбувається процес інгібування. Поряд з універсальними каталізаторами, такими, як вода /підрозд. 4.4/, існують каталізатори специфічної направленості. Специфіка дії каталізатора полягає в тому, що він діє лише на певну реакцію. Прикладом може бути реакція взаємодії оксиду вуглецю з воднем при 200 °С в присутності каталізаторів, в результаті якої утворюються вуглеводні. Особливу специфічність дії виявляють ферменти. Ферментативні хімічні реакції відбуваються на матриці білкової природи, в результаті дії якої знижується енергія активації. Саме матриця зумовлює високу селективність процесу, наприклад, пепсин, що є в шлунку людини, каталізує розклад тільки білків, тобто володіє великою селективністю. В усіх видах каталізу каталітична дія здійснюється внаслідок утворення перехідної сполуки, що складається з каталізатора та реагуючої речовини.

У випадку гомогенного каталізу, механізм каталізу можна найвірогідніше подати схемою

$$A + K = AK,$$

$$AK + B = AB + K.$$

Речовини А і В майже не реагують між собою, але речовина А взаємодіє з каталізатором К, утворюючи проміжну нестійку сполуку АК, яка вже вільно реагує з речовиною В. Треба зазначити, що утворення сполуки АК приводить до зменшення енергії активації і цим самим збільшує швидкість реакції в цілому.

Розглянемо приклади гомогенного каталізу.

Безпосереднє окислення діоксиду сірки киснем йде надзвичайно повільно, а в присутності каталізатора процес окислення йде настільки швидко, що має промислове використання. На першій стадії утворюється проміжна сполука

$$O_2 + 2NO = 2NO_2,$$

на другій – кінцевий продукт

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO,$$

де, згідно з визначенням NO – каталізатор.

Другим прикладом гомогенного каталізу є розклад пероксиду водню під впливом каталізатора йоду:

1. $H_2O_2 + J_2 = 2HJ + O_2$,

2. $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$.

Малостійкий продукт HJ, що утворюється в першій стадії, швидко руйнується на другій стадії, де каталізатор регенерується. Треба

зазначити, що весь процес каталізу не обмежується цими двома стадіями. Кожна із стадій, у свою чергу, перебігає через свої проміжні стадії.

Прикладом гетерогенного каталізу може бути реакція

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 192{,}28 \text{ кДж},$$

де каталізатором є оксид ванадію V_2O_5. Це так званий контактний метод окиснення, коли гази безпосередньо контактують із каталізатором і забезпечують перебіг реакції з великими швидкостями.

Гетерогенний каталіз починається із стадії адсорбції молекул на каталізаторі.

Дослідження показують, що між адсорбційною здатністю каталізатора та його каталітичною активністю існує складна залежність. Це пояснюється тим, що теплота адсорбції значною мірою залежить від природи каталізатора. У зв'язку з цим енергія активації по-різному змінюється в результаті адсорбції. Якщо для даного випадку відома ізотерма адсорбції, то її можна використати для прогнозу механізму каталітичних реакцій. У випадку межі поділу фаз тверде тіло – газ часто використовують рівняння Фрейндліха /4.81/. Хемосорбція блокує поверхню каталізатора і тим самим знижує його активність. По суті, цим і пояснюється негативний каталіз. Трапляються випадки, коли каталізатор під впливом домішок майже цілком втрачає свою активність. Такі домішки називаються отрутами каталізаторів.

У багатьох випадках активність каталізаторів збільшується за рахунок введення в каталізатор певних домішок, які називаються промоторами, а саме явище – промоторним каталізом.

Згідно з мультиплетною теорією каталізу А.А.Баландіна активними ділянками на поверхні каталізатора є мультиплети – хімічно неоднорідні частини поверхні. На такій поверхні молекули можуть адсорбуватись різними своїми частинами, деформуючи хімічні зв'язки і цим самим знижуючи енергію активації. Однак вірогідно, що в багатьох видах каталізу утворюються кластери, які є доменами колективів частинок як короткоіснуючих форм стану матерії, що визначають природу каталітичного процесу.

Кластер можна уявити як групу взаємодіючих між собою частинок змінного складу. У каталізі кластери треба розглядати як проміжні сполуки комплексної будови, що володіють надлишком енергії. При цьому показано, що енергія активації для ендотермічної реакції збільшується $(E_a/2)$, а екзотермічної – зменшується на цю саму величину. Відповід-

но змінюються швидкості хімічних реакцій порівняно з реакціями за участю великих кристалів і кластерів.

Важливим прикладом хімічних перетворень з участю кластерів є каталітична хімічна металізація діелектриків або напівпровідників. Після модифікації та очищення поверхні матеріалу його сенсибілізують, обробляючи розчином хлористого олова, яке адсорбується на поверхні. Тоді хімічним методом у кислому середовищі наносять каталізатор паладій

$$PdCl_2 + SnCl_2 = Pd + SnCl_4$$

На активованій поверхні відбувається утворення кластерів із паладію, які мають значний надлишок енергії. Відновник та окисник, адсорбуючись на кластерах, прагнуть погасити цю енергію, але при цьому відбувається значне зниження їх енергії активації, яке спричиняє гетерогенну каталітичну реакцію

$$CuSO_4 + H-C^{\overset{H}{\overset{|}{O}}}_{H} + 2NaOH = Cu^0 + H-C^{\overset{H}{\overset{|}{O}}}_{OH} + Na_2SO_4 + H_2O$$

Хімічні потенціали кластерів різняться між собою, а тому відновлені атоми будуть переміщатись у бік вирівнювання потенціалів. При цьому розміри кластерів збільшуються і перетворюються в кристали, як це показано на рис. 4.21. Разом з цим виникають нові центри кристалізації і число кластерів збільшується в часі.

Кількісно швидкість кристалізації залежить від природи каталізатора, що спричиняє утворення центрів кристалізації та зміну швидкості росту кристалів.

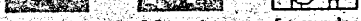


Рис. 4.21. Утворення та ріст центрів кристалізації

Ріст одних кристалів та утворення нових приводить до зменшення відстані між ними. Після того, як наступить критичний стан, відбувається зіткнення кристалів, і вони починають зрощуватись, утворюючи суцільну плівку на поверхні матеріалу. Треба зазначити, що поняття "плівка" у даному випадку умовне, оскільки вона неоднорідна і має багато дефектів.

4.5.6. Змочування та адгезія. Фізико-хімічні та хімічні процеси у багатьох випадках визначаються явищем змочування, що виникає на межі поділу фаз тіло – рідина. У підрозділі 4.5.2 було зазначено, що

молекули по-різному взаємодіють на цій межі. Інколи взаємодія настільки сильна, що призводить до орієнтації молекул. Явище взаємодії молекул рідини з різними поверхнями називається змочуванням. Хоч це явище досить складне й багатогранне, але визначається візуально і просто.

В першу чергу змочування приводить до зміни поверхневого натягу міжфазової межі. Виходячи з рівняння /4.78/, дістанемо

$$d\sigma = -\Gamma d\mu. \qquad /4.85/$$

Згідно з рівнянням /4.75/ зміна вільної поверхневої енергії

$$\frac{dE}{S} = -\Gamma d\mu, \qquad /4.86/$$

тобто система прагне понизити свою енергію зміною хімічного потенціалу через адсорбцію. Цей процес свідчить про те, що між рідиною і поверхнею тіл повинна виникати сильна взаємодія, спонукаючи до розтікання рідини по поверхні аморфного або кристалічного тіла. Тому така ознака, що характеризує процес змочування, є однозначною. Констатують, що в такому випадку поверхня є ліофільною або змочується рідиною. Якщо змочування не відбувається, то таку поверхню називають ліофобною. Отже, явище змочування, що виникає на межі поділу фаз при контакті тіла з рідиною і ... викликає сильну молекулярну взаємодію, пояснюється законом мінімуму енергії.

Основною енергетичною характеристикою поверхневого шару, як видно з рівняння /4.86/, є питома вільна поверхнева енергія, що визначається роботою ізотермічного зворотного процесу утворення одиниці поверхні тіла. Існує певна відмінність між зворотними процесами, роботою утворення одиниці поверхні твердого тіла і утворення поверхні рідини, однак можна твердити про спільність надлишку вільної поверхневої енергії, характерної як для рідин, так і для твердих тіл. Це дає можливість використати закономірності стану поверхневого шару рідини для інтерпретації енергетичних характеристик твердих тіл. Розглянемо рівняння /4.85/ в інтегральній формі

$$\sigma_{Tr} = \sigma_T - \int \Gamma d\mu, \qquad /4.87/$$

де σ_{Tr} – поверхневий натяг на межі поділу тверде тело – газ; σ_T – поверхневий натяг твердого тіла у вакуумі або поверхневий натяг по відношенню до середовища з інертного газу. При контакті поверхні з рідиною відбувається пониження поверхневої енергії внаслідок розмі-

щення молекул рідини на кристалічній гратці, і на цій межі поділу фаз виникає поверхневий натяг $\sigma_{тр}$.

Кристалічна структура твердого тіла керує властивостями міжфазного шару, від якого залежать явища змочування та незмочування. До речі, вивчення структури поверхні твердих тіл ускладнюється перш за все тим, що неможливо здійснити зворотний ізотермічний процес для визначення питомої роботи утворення поверхні. Отже, прямі методи визначення поверхневої енергії чи поверхневого натягу твердих тіл $\sigma_т$ – відсутні. Крім того, поверхня твердого тіла неоднорідна, що вказує на зміну поверхневої енергії від точки до точки.

Однак існують експериментальні методи визначення зміни $\sigma_т - \sigma_{тр} = \Delta\sigma$ згідно з рівнянням /4.87/.

По суті, значення $\Delta\sigma > 0$ може бути термодинамічним критерієм змочування, подібно до енергії Гіббса, яка вказує напрямок процесу. Практично використати даний критерій досить важко через відсутність простих та надійних методів його визначення. Тому для кількісної характеристики змочування та незмочування різних поверхонь визначають крайовий кут. Якщо нанести краплю рідини на плоску поверхню твердого тіла, то можуть виникнути три ситуації /рис. 4.22/:

а/ Якщо $\Delta\sigma > 0$, крапля набуває форми стиснутої півсфери, дотична до поверхні якої з поверхнею твердого тіла утворює кут $\theta < 90^0$. Вершина цього кута знаходиться на лінії змочування. Крапля, дотикаючись поверхні, зменшує вільну поверхневу енергію твердого тіла до величини міжфазового натягу тверде тіло – рідина $\sigma_{тр}$. По обидва боки фаз виникає взаємне молекулярне притягання і міжфазовий поверхневий натяг буде відповідно менший, ніж сума значень кожної межі.

Умовою рівноваги сил, що еквівалентні $\sigma_{тр}$, $\sigma_{тг}$ та $\sigma_{рг}$ /рис. 4.22,а/, буде

$$\sigma_{тг} - \sigma_{тр} = \sigma_{рг}\cos\theta = \Delta\sigma, \qquad /4.88/$$

де $\sigma_{рг}$ – поверхневий натяг на межі рідина – газ.

Вираз /4.88/ називається рівнянням Юнга, яке показує, що кут змочування залежить лише від природи трьох контактуючих фаз твердого тіла. Рівняння /4.88/ має істотний недолік, який полягає в тому, що дві сили, які направлені по одній прямій, не можуть зрівноважуватись третьою силою, направленою до них під деяким кутом.

Якщо розглянути рівняння /4.78/ та /4.87/, то можна стверджувати, що зниження $\sigma_т$ відбувається за рахунок надлишку n молів рідини, що утворює особливий міжфазовий шар, який володіє надлишковою енергією. Молекули рідини в цьому шарі мають строгий порядок.

Було показано, що вплив цього шару може сягати на значні відстані. Тому межа поділу фаз, подібно до кристалічного тіла, вірогідно, набуває анізотропних властивостей, тобто дві сили, що еквівалентні $\sigma_{тг}$ та $\sigma_{тр}$, фактично не направлені по одній прямій. Така ситуація усуває недолік рівняння /4.88/.

Таким чином, умовою змочування, як вказувалось вище, є $\Delta G < 0$ або $\sigma_{т} > \sigma_{тр}$, $\sigma_{тг} > \sigma_{тр}$;

б/ Коли $\Delta G \approx 0$, то кут змочування буде $\theta > 90^0$, тобто поверхня не змочується і є гідрофобною.

В цьому випадку також утворюється межі поділу трьох фаз у вершині кута змочування, але взаємодія між молекулами різних фаз незначна. Взаємодією трьох фаз визначається багато фізико-хімічних процесів, і часто виникає потреба керувати змочуванням. Це досягається шляхом розчинення ПАР, молекули яких, адсорбуючись своїми гідрофобними частинками /див. рис. 4.17/, немов би перетворюють гідрофобну поверхню твердого тіла в гідрофільну чи навпаки;

в/ у випадку $\Delta G << 0$ відбувається процес розтікання рідини по поверхні твердого тіла, а тому тут кут змочування практично дорівнює нулю /рис. 4.22,в/.

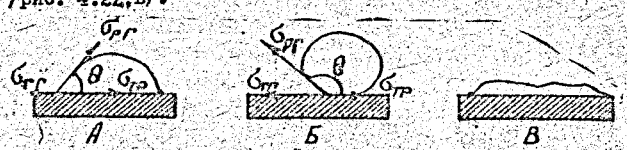


Рис. 4.22. Схеми змочування /а/; незмочування /б/; розтікання /в/

Така сильна взаємодія молекул рідини і молекул поверхні твердого тіла називається розтіканням або повним змочуванням. З термодинамічної точки зору розтікання рідини по поверхні тіла зумовлює сильне зниження вільної поверхневої енергії адсорбції, що відповідає рівнянню /4.86/.

Повне розтікання є важливою ознакою в справі поліпшення адгезії між поверхнею та плівкою, яку наносять на цю поверхню.

Адгезія /прилипання/ - явище зчеплення між поверхнями речовин, що виникає в результаті взаємодії міжмолекулярних сил. Для характеристики адгезії Дюпре запровадив поняття "робота адгезії". Робота адгезії вимірюється енергією ізотермічного процесу, необхідною для відокремлення однієї речовини від іншої в розрахунку на одиницю поверхні.

Адгезія виникає при контакті твердого тіла з рідиною, а міжфазова межа набуває питомої вільної поверхневої енергії. При відокремленні рідини від твердого тіла витрачається робота A. За законом збереження енергії, використавши 4.75, матимемо

$$(\sigma_{TГ} + \sigma_{PГ})\, S_{TP} = \sigma_{TP} \cdot S_{TP} + E$$

або

$$A = \frac{E}{S_{TP}} = \sigma_{TГ} + \sigma_{PГ} - \sigma_{TP}, \qquad /4.89/$$

Отже, робота адгезії тим більша, чим сильніша молекулярна взаємодія рідини з твердою поверхнею і тим краще змочування, що забезпечує зменшення складової σ_{TP}.

Співвідношення між роботою адгезії та змочуванням випливає із формул /4.88/ та /4.89/

$$A = \sigma_{PГ}(1 + \cos\theta). \qquad /4.90/$$

Величину $\sigma_{PГ}$ можна визначати експериментально. Оскільки робота адгезії залежить від кута змочування θ, то цей кут є також основною характеристикою адгезії. Поверхня тіл має складний мікрорельєф, який часто нагадує гірський пейзаж із множиною бугрів, западин, щілин, тріщин тощо, тому відтворення експериментальних результатів дає значну похибку. Рельєф утворює капілярну систему. Змочування і незмочування призводить до того, що меніск у капілярах може бути угнутим або опуклим. У зв'язку з цим виникає додаткова сила, що характеризує проникнення рідини в пори твердого тіла. Якщо діаметр капіляра значний, можна спостерігати, що тіло, яке змочується даною рідиною і опущене на поверхню угнутого меніска, завжди буде розміщуватись біля стінки капіляра, а для опуклого меніска прагне переміститись у центр капіляра, що вказує на перерозподіл сил на межі поділу фаз. Перш за все, це можна пояснити перепадом тиску парів рідини на угнутій і опуклій поверхні, що виражається рівнянням Лапласа

$$P_2 - P_1 = \sigma\left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1}\right), \qquad /4.91/$$

де $(P_2 - P_1)$ - різниця тисків парів рідини між опуклою та угнутою поверхнями; R_2 та R_1 - радіуси кривизни опуклої та угнутої поверхонь. Звичайно, основною причиною даного явища є змочування, що характеризується крайовим кутом. Коли на поверхні твердого тіла знаходяться дві краплі, відбудеться перекачування рідини із меншої до

більшої краплі, бо згідно з /4.91/ тиск рідини буде менший над більшою краплею. Аналогічно можна пояснити кристалізацію. Отже, кут змочування є кількісною мірою явища змочування.

Робота ізотермічного роз'єднання об'єму рідини на дві частини, віднесена до одиниці нової поверхні називається когезією і визначається формулою

$$A = \sigma_{pr}/2. \qquad /4.92/$$

У зв'язку з тим, що $\sigma_{p,r}$ вимірюється досить точно, то й робота когезії визначається з малою похибкою.

Адгезія виникає також при контакті твердих тіл. Вона має важливе значення в сучасному виробництві. Досить вдало про існування адгезії між поверхнями твердого тіла можна довести за допомогою методу схрещених кварцових ниток.

Якщо з допомогою пристрою A привести в контакт під кутом дві кварцові нитки B і C, а потім їх роз'єднувати, то вони вигнуться (рис. 4.23), а сила F буде мірою сили адгезії, що виникає у місці контакту між двома поверхнями.

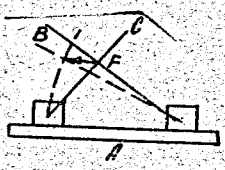


Рис. 4.23. Схема вимірювання сили адгезії за методом схрещених кварцових ниток

Надзвичайно велике технічне значення має адгезія плівок при їх контакті з поверхнями твердих або аморфних тіл. Адгезія плівок зумовлена також міжмолекулярними силами типу Ван-дер-Ваальса: орієнтаційними, дисперсійними та індукційними, механізм виникнення яких показано в підрозд. 3.6. Крім цих сил, можуть виникати хімічні зв'язки між плівкою та поверхнею підкладки. При цьому утворюються різні типи хімічних зв'язків, наприклад, ковалентний, донорно-акцепторний та ін. Тому в таких випадках виникає значна адгезія, яку можна оцінити за значенням роботи адгезії.

Енергія, яка витрачається для порушення адгезійної взаємодії, називається роботою адгезії. Експериментальне визначення роботи адгезії є досить важким завданням, оскільки доводиться мати справу з рівноважною адгезією та адгезійною міцністю. Адгезійна рівновага виникає при контакті двох поверхонь, коли хімічні потенціали двох фаз стають рівними. Адгезійну міцність можна виміряти роботою при відриві плівки від підкладки. Залежність між роботою A та силою адгезії F дається таким виразом

$$A = \int_0^R F_a \, dl, \qquad /4.93/$$

де l – відстань між контактуючими площинами.

Поки що силу адгезії визначити неможливо. Тому вимірюють адгезійну міцність, що характеризується силою відриву плівки від поверхні /рис. 4.24/. Як правило, силу відриву визначають методом а, б, в, рис. 4.24.

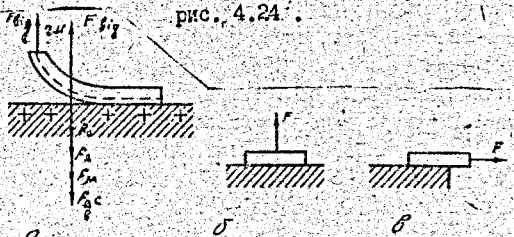


Рис. 4.24. Методи визначення сили відриву плівки від підкладки

У такому разі можна лише якісно характеризувати адгезію, оскільки робота витрачається на сили деформації F_g, механічного зчеплення за рахунок рельєфа поверхонь $F_м$, розриву подвійного електричного шару $F_{дс}$.

$$F_{відр} = F_a + F_g + F_м + F_{дс} - F_{дсф}, \qquad /4.94/$$

де $F_{дсф}$ – сили деформації, що понижують силу відриву плівки від поверхні.

Для поліпшення адгезії поверхні ретельно очищають і візуально спостерігають явище змочування. Якщо плівка і підкладка змочуються даною рідиною, то адгезія буде забезпечена. Часто виникає потреба модифікувати поверхню підкладки, наносячи на неї певні атоми або групи атомів і цим самим поліпшуючи адгезію. Трапляються випадки, коли необхідно зменшити адгезію, наприклад, між поверхнями, які труться. У такому разі у простір між поверхнями вносять речовини, що зменшують адгезію.

4.5.7. Фазова рівновага. На межі поділу фаз термодинамічних систем виникає взаємодія між цими фазами. Характер взаємодії визначається природою дотикаючих фаз. Фазою називається гомогенна /однорідна/ за складом та термодинамічними властивостями складова системи, яка

відокремлена від інших частин межею поділу, перехід через яку стрибком призводить до зміни структури або хімічного складу. Фазова рівновага виникає між фазами, що складають систему. Фаза, як і система в цілому, містить певну кількість компонентів – хімічних сполук або простих речовин, що можуть існувати індивідуально. Отже, речовини, що складають систему та можуть існувати індивідуально, називаються компонентами K. Якщо система містить лише один хімічний компонент, її називають однокомпонентною. Часто приходиться мати справу з двоабо навіть трикомпонентними системами. Перехід однієї фази в іншу називають фізико-хімічним процесом, оскільки при цьому речовини змінюють структуру. Фазові переходи супроводжуються зміною агрегатного стану, але можуть відбуватися і без його зміни, наприклад, біле олово переходить при температурі -13,2 °С у сіре, що супроводжується сильною зміною ентропії. Таким чином, температура є тим параметром, який дозволяє керувати фазовими переходами. Другим таким параметром є тиск. Тому для дослідження властивостей систем досить часто використовують метод P, T-діаграм (рис. 4.25). У багатьох випадках молекули кожної фази випаровуються, утворюючи нову фазу з певним тиском, а тому стан системи визначається кривою $P=f(T)$/див. рис. 4.25/.

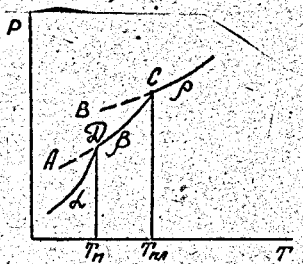


Рис. 4.25. P, T – діаграма однокомпонентної системи

Кожна точка на кривих відповідає стану динамічної рівноваги, тобто швидкість випаровування дорівнює швидкості конденсації. Тиск та існування фаз α, β, ρ, як видно із рис. 4.25, залежать від температури. При $T_п$ у системі відбувається фазовий перехід $\alpha = \beta$. За таких умов можуть існувати три фази. Подальше підвищення температури приведе до зникнення фази α. При температурі $T_{пл}$ відбудеться плавлення фази β та перехід її в рідину ρ. При зниженні температури нижче $T_п$, спостерігається запізнення переходу у відповідні фази, що пояснюється утворенням кластерів у точці плавлення або їх переорієнтацією в точках фазового переходу D та C. Ці особливості на рис. 4.25 показано пунктирними лініями AD та BC. Причому стан речовини BC називають переохолодженою рідиною або розплавом /скло, полімери тощо/.

Оскільки від параметрів P, T залежить хімічний потенціал /4.55/, що термодинамічно характеризує стан рівноваги системи, це дає

можливість установити умови фазової рівноваги. Причому, хімічні потенціали всіх компонентів даної фази будуть функціями цих самих параметрів.

Виходячи із умови /4.56/ рівності хімічних потенціалів між фазами у багатокомпонентній системі, дістанемо

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \mu_1^3 = \ldots = \mu_1^{\varphi} \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \mu_2^3 = \ldots = \mu_2^{\varphi} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_K^1 &= \mu_K^2 = \mu_K^3 = \ldots = \mu_K^{\varphi}, \end{aligned} \qquad /4.95/$$

де μ_1^1, μ_1^2 - хімічний потенціал першого компонента відповідно в першій та другій фазах; φ - кількість фаз.

Хімічні потенціали певного компонента в усіх фазах однакові. Молярні долі компонентів у системі

$$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots + N_K = 1, \qquad /4.96/$$

де $N_i = \frac{n_i}{\sum_1^K n_j}$; $n = \frac{m}{M}$.

Рівняння /4.96/ вказує, що в фазі міститься $N_1 + N_2 + N_3 + \ldots N_{K-1} = K-1$ незалежних компонентів, а в системі їх буде $(K-1)\varphi$.

Якщо врахувати температуру й тиск або концентрацію, то число незалежних змінних буде $(K-1)\varphi + 2$.

Згідно з системою рівнянь /4.95/ число рівнянь дорівнює $K(\varphi-1)$.

Ступінь свободи C системи виражається різницею між числом незалежних змінних та числом рівнянь

$$C = \varphi(K-1) + 2 - K(\varphi-1) = 2 - \varphi + K$$

чи

$$C + \varphi = K + 2. \qquad /4.97/$$

Цей вираз називають правилом Гіббса: у рівноважній гетерогенній системі сума ступенів свободи та фаз дорівнює числу компонентів плюс два.

Ступенем свободи називається число параметрів, яке можна змінювати, не змінюючи числа фаз.

Якщо число невідомих дорівнює числу рівнянь, то система рівнянь дає однозначне тлумачення, наприклад, при T_0, ступінь свободи рівноваги $\alpha \rightleftharpoons \beta$ дорівнює нулю.

Розглянемо модельну діаграму стану води /рис. 4.26/ як однокомпонентну систему. В даній системі можливі рівноваги

$$H_2O(лід) \rightleftharpoons H_2O(рід) \rightleftharpoons H_2O(пар).$$

Крім цього, лід може перебувати ще у шести структурах. Межі поділу трьох фаз льоду відображено в точках O, E, Γ кривої $COEF$, $P = f(T)$ /див. рис. 4.26/.

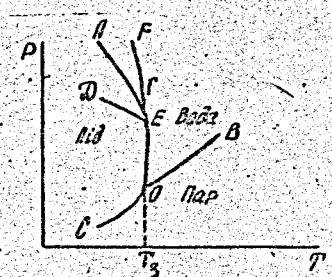


Рис. 4.26. Діаграма стану води

Оскільки розглядаємо однокомпонентну систему, то правило фаз 4.97 набуває вигляду $C = 3 - \Phi$. Значить число ступенів свободи визначається числом фаз. Коли воду охолоджують до температури T_3, тепловий рух молекул стає досить слабким і молекули утворюють кластери, які мають гексагональне пакування, що підтверджується рентгеноструктурним аналізом. Із кластерів формується структура льоду, тобто вода кристалізується. Кристали льоду мають велику кількість пустот, а тому лід крихкий і має густину меншу, ніж ... вода. При температурі 0,0075 °С і тиску $6{,}106 \cdot 10^2$ Па у точці O число ступенів свободи дорівнює нулю. Це означає, що за таких умов можливе існування одночасно трьох фаз. Система, яка немає ступенів свободи, є інваріантною. Очевидно, що система залежно від параметрів P та T може набувати інших видів інваріантності, що позначено на рис. 4.26.

Так, на будь-якій точці кривих $P = f(T)$, крім точки розгалуження, $C = K = 1$, тобто ступінь свободи визначається числом компонентів. Такий стан системи називається одноваріантним.

Внаслідок збільшення тиску та деякого зниження температури відбувається переорієнтація кластерів з утворенням нових структур льоду. Треба зазначити, що структури льоду чутливі до ентропії, що дає можливість визначити зміну порядку в системі.

Між кривими $P = f(T)$ існують поля фаз, всередині яких можна довільно змінювати до певної межі тиск та температуру. Йдеться про те,

що $C = 3 - 1 = 2$, тобто можна одночасно реалізувати зміну двох параметрів, не змінюючи рівноваги фази. Однак при певних значеннях тиску і температури у гетерогенних системах можливий перехід речовин з однієї фази в іншу, що порушує рівновагу. Залежності $P = f(T)$ відображають стан рівноваги при зміні температури та тиску. Зміна об'єму при фазовому переході супроводжується виконанням роботи, яку на основі формули /4.4/ в ізотермічних умовах виразимо

$$A = P(v_2 - v_1).$$

Перебіг цього процесу при інших температурах відбуватиметься відповідно тискам цих температур, а тому, диференціюючи це рівняння по T, дістанемо

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dP}{dT}(v_2 - v_1)$$

або

$$T\frac{dA}{dT} = T\frac{dP}{dT}(v_2 - v_1). \qquad /4.98/$$

Використовуючи /4.27/ у межах $\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$ та рівняння /4.98/, дістанемо рівняння Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_\varphi}{T(v_2 - v_1)}, \qquad /4.99/$$

де $Q = \Delta H_\varphi$ - ентальпія фазового переходу, $\Delta H_\varphi = 0$; v_2 і v_1 - об'єми першої та другої фаз.

Рівняння /4.99/ визначає фазові переходи речовин. Положення кривих $P = f(T)$ характеризується похідною $\frac{dP}{dT}$, що є температурним коефіцієнтом. Тиск пари над твердим тілом залежно від температури утворює криву сублімації. Для таких процесів температурний коефіцієнт - величина позитивна.

Треба підкреслити, що температурний коефіцієнт також має позитивне значення у випадку алотропічних α -, β -видозмін /рис. 4.25/, тоді як для системи вода - лід він набирає негативних значень /рис. 4.26, крива OEA/. Це вказує на аномальні властивості води. Однак на ділянці кривої COB значення термічного коефіцієнта - позитивне. Властивості води різко відрізняються від властивостей H_2S та H_2Se, хоча кисень, сірка й селен належать до шостої групи періодичної системи. Принаймні всі ці речовини повинні бути газоподібними,

але вода – рідина. Ця особливість води пояснюється наявністю водневих зв'язків між молекулами води /підрозділ 3.5.5/ та взаємодією диполів /рис. 4.27,а/. Температура кристалізації води з підвищенням тиску падає. Точка замерзання води при $1{,}013 \cdot 10^5$ Па становить 0 °С, а точка кипіння – 100 °С, теплота пароутворення $H_{\text{ф}}$ = 242 кДж/моль. Вода має значний дипольний момент /табл. 3.6/. Внаслідок цього діелектрична проникність води досить велика, у 81 раз більша ніж у вакуумі.

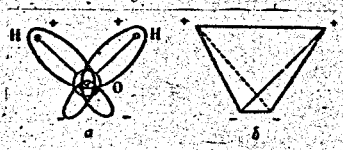


Рис. 4.27. Модель будови молекули води

Густина води при 4 °С дорівнює 1 г/см^3, з пониженням температури густина зменшується. Саме тому лід має меншу густину, ніж вода. Вода добре адсорбується поверхнями твердих тіл, проникає в їх пори, утворюючи розклинюючий тиск, що спричиняє руйнування твердих тіл.

У природній воді розчинено безліч речовин, які разом з водою утворюють дисперсні системи.

ЗНАЧЕННЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ СТАЛИХ

1. Абсолютний нуль температури — K ... -273,15 °С
2. Гравітаційна стала — γ ... $6{,}67 \cdot 10^{-11}$ м^3/(кг·с^2)
3. Стала Авогадро — N_A ... $6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
4. Стала Фарадея — F ... 96484,52 Кл/моль
5. Універсальна газова стала — R ... 8,3143 Дж/(моль·К)
6. Елементарний заряд — e ... $1{,}60217733 \cdot 10^{-19}$ Кл
7. Електрична стала — e/m_e ... $1{,}758 \cdot 10^{11}$ Кл/кг
8. Магнітна стала — μ_0 ... $1{,}257 \cdot 10^{-6}$ Гн/м
9. Магнетон Бора — μ_B ... $9{,}27 \cdot 10^{-28}$ Дж/Гс
10. Маса спокою електрона — m_e ... $9{,}109 \cdot 10^{-31}$ кг
11. Стала Планка — h ... $6{,}6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
12. Стала Рідберга — R_∞ ... $1{,}097 \cdot 10^{7}$ м$^{-1}$
13. Стала Віна — C ... $2{,}898 \cdot 10^{-3}$ м·К
14. Стала Стефана – Больцмана — σ ... $5{,}67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м^2·К^4)
15. Швидкість світла у вакуумі — c ... $2{,}997 \cdot 10^{8}$ м/с
16. Уніфікована атомна одиниця маси — 1 у.а.о.м. = $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг = 931,48 МеВ
17. Радіус першої боровської орбіти — $r_0 = 5{,}29 \cdot 10^{-11}$ м

Енергія:

1 еВ = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж;

1 Дж = 0,239 кал = 10^7 ерг = 1 Вт

Довжина: 1 мкм = 10^3 нм = 10^{-6} м, 1 Å = 10^{-10} м.

Тиск: 1 ат = $1{,}01325 \cdot 10^5$ Па,

1 міліметр ртутного стовпа = 133,322 Па,

1 бар = 10^5 Па = 10^5 Н/м^2.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глінка М.Л. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 1976.

2. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Вид-во Київського ун-ту, 1968.

3. Даусон Д., Лонг Г. Химия в ядерной энергетике. – М.: Госатомиздат, 1962.

4. Де Жен Г. Физика жидких кристаллов. – М.: Мир, 1977.

5. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – М.: Химия, 1969.

6. Кемпбел Дж. Современная общая химия. – М.: Мир, 1975. – Ч. I, II.

7. Круглицький М.М. Міцність через руйнування. – К.: Наук. думка, 1972.

8. Куриленко О.Д. Фізична хімія. – К.: Гостехиздат УССР, 1962.

9. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высш. шк., 1986.

10. Курс химии / Под ред. Г.А.Дмитриева, Г.П.Лучинского, В.И.Семишина. – М.: Высш. шк., 1971. – Ч. I.

11. Курс общей химии / Под ред. Н.В.Коровина. – М.: Высш. шк., 1981.

12. Неницеску К. Общая химия. – М.: Мир, 1968.

13. Поллер З. Химия на пути в третье тысячелетие. – М.: Мир, 1982.

14. Рисс И.Г. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 1973.

15. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1968.

16. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1969.

17. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1966.

18. Фролов В.В. Химия. – М.: Высш. шк., 1975.

19. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Изд-во иностр. лит., 1953.

Авогадро 15,16,102,168
Андерсон 20
Арістотель 15
Арреніус 20,159,200
Астон 20,34

Баланділ 172
Бекетов 147
Беккерель 19,20,44
Бертло 134
Бертолле 12
Берцеліус 63
Боденштейн 152
Бойль 16
Бозе 104
Больцман 105,116,128
Бор 21,22,24,31
Борн 76,102
Брегг У.Г. 82,83
Брегг У.Л. 82,83
Бутлеров 63

Ваагe 148
Ван-дер-Ваальс 81,86,88,89,115
Вант-Гофф 151
Вернер 79
Вільсон 19
Вульф 82,83

Габер 102
Ган 45
Гапон 20,32
Гассенді 15
Гаудесміт 27
Гаусс 108
Гейгер 50
Гейзенберг 32

Гей-Люссак 15,17
Гейтлер 64
Гельмгольц 134,137,159
Гесс 122-124
Гіббс 134,137,155,156,159
Гульдберг 148
Гунд 29,40

Дальтон 12,15
Демпстер 34
Де-Бройль 23
Дебай 73
Деві 63
Декарт 15
Демокріт 14,15
Дірак 25
Дюлонг 17,92
Дюпре 176

Ейнштейн 11,21,103
Емпедокл 64
Епікур 15

Жоліо-Кюрі І. 20
Жоліо-Кюрі Ф. 20
Зелінський 169
Іваненко 20,32

Кар Лукрецій 14
Карно 126,127
Клапейрон 17,86
Клечковський 28
Кокрофт 52
Коссель 63
Круко 18
Кулон 19,33,76
Кюрі М. 20,44,50,59
Кюрі П. 20,44,50,59

Ланжевен 124
Лаплас 23,124,177

Ленкіш 14
Лейпунський 53
Ленгмюр 168
Ломоносов 7,15
Лондон 64,66
Льюіс 63,64
Маделунг 102,103
Майер 37
Міллікен 32,73
Макміллан 20
Маріотт 17
Мейер 37
Менделеєв 17
Міллер 96
Мозлі 38,39
Мюллер 50
Паулі 28,29,113
Писаржевський 141
Планк 20,21,31
Пруст 12
Пті 18,92
Ребіндер 167
Резерфорд 19,20,45,67
Рентген 19,20
Рідберг 22
Сегре 44
Семенов 152,153
Сіборг 20
Склодовська-Кюрі 20,44
Содді 20,45
Томсон 34
Уленбек 27
Уолтон 52
Фарадей 20
Фаянс 20
Федоров 93
Фермі 9,54

Фредеріко 117
Фрейндліх 168
Френкель 105,106,107
Фік 107
Фрідель 113
Харитон 152,153
Хіншелвуд 152
Чедвік 20,32,38
Шотткі 105,107
Шредінгер 27-29,64,67,110
Ян-Роверт 99
Янг 175

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Аварія Чорнобильська 36,58
Авогадро стала 16,168
Адгезія 176
Аденди /див. Літанди/
Адсорбенти 168,169
Адсорбція
- динамічна 165
- ізотерми 166-169
Азот 85
- оксиди 171
Активації енергія 172
Активність
- оптична 115
- поверхнева 166
Активні молекули 165
Активований комплекс 165
Актиній 44
Алмаз 99
Алюміній 12
Аніґіляція 31
Анізотропія 106-108
Аргон 37
Атом /м/ 18
- багатоелектронні 38-42
- будова 18
- мічені 35
- моделі 18
Атомні електростанції 59
β -Промені 46,47
Бертоліди 12
Білки 81
Бомба
- воднева 33
- калориметрична 123
Вакансії 105
Валентна зона 112

Валентних зв'язків метод 66
Валентність 13,62,67
Ван-дер-Ваальса сили 88,115,178
Взаємодія
- диполь-дипольна 88
- дисперсійна 89
- орієнтаційна 89
Випромінювання
- радіоактивне природне 50,51,55
- радіоактивне штучне 51
- рентгенівське 38,39
- когерентне лазерне 55
Види текстур холестериків 114
Вихід квантовий 154
Відновлення 136,143
Відновники 173
Вода
- аномалія 81
- асоціати 81
- будова молекули 81
- ванна 35
- діаграма стану 182
Водень 12
- будова атома 21
- видобування 59
- ізотопи 34
- пероксид 12,171
- окислення 153
- утворення молекули /механізм/ 65,66
Вугілля активоване 166
Вуглець
- будова атома 68
- гібридизація орбіталей 68
- діоксид 87,118
Газ
- густина відносна 16
- електронний 113
- ідеальні 85
- реальні 85

Газова стала 17,18
Галій 36
γ-Промінння 47
Гафній 44
Гелій 33
Гелієни 31
Германій 37,160
- дихлорид 160
Гетерогенні реакції 161
Гібридизація атомних орбіталей 68,69
Гасоліи 136
Гомогенні реакції 146
Графіт 99,100

Дальтоніди 11
Двигун "вічний" 119,127
Дейтерій 33,34
Дейтрон 51
Дефект /и/
- маси 11,52
- об'ємі 107
- Френкеля 105,106
- Шотткі 105,106
Діелектрики 112
Диполі 86
- миттєві 89
- наведені 88
Дипольний момент 70,72
Дислокації
- лінійні 106
- гвинтові 106
Дифракція 82
Дифузія 161,162
- гексафторидів урану 45
- частинок у кристалах 108
Дихроїзм коловий 115
Дозиметр 58

Екологія 7
Еквівалент 12
- маса 13

Електрон /и/ 18,31
- відкриття 20
- заряд 18
- зв'язуючі 74
- маса 20
- розпушуючі 74
- тунельний перехід 109
- хвильова функція 66
Електронний газ 113
Електронні хмари 24,25
- гібридні 68,69
- форми 26
Електронегативність 138
Електроліз відкриття 20
Елемент /и/
- симетрії 93
- трансуранові 20
- хімічні /класифікація/ 36
Емісія 46
Енергія активації 150,170
- вільна 151
- внутрішня 117
- Гіббса 132,133
- кристалічної гратки 82
- міжфазова 161
- поверхнева 164
- світла 21
- ядерна 47
Енергетичні бар'єри 150
- комірки 67
Ентальпія 120
- активації 170
- хімічних реакцій 120
- утворення 130
Ентропія 127
Епітаксія 154
- метод 154
Ефект /и/
- електрооптичний 116

- твіот-ефект II7
- Фредерікса II7

Закон /и/
- Авогадро I4
- Больцмана I05
- Гей-Люссака /об'ємних відношень/ I4
- Гесса I23-I25
- дірчих мас 48, 85, I7I
- Дюлонга і Пті 92
- еквівалентів I2
- збереження маси I0
- енергії I0
- кратних відношень II
- Мозлі 38,39
- періодичний Д.І.Менделєєва 36,42
- радіоактивного зміщення 20,46,48
- сталості складу II
- термохімічні II9
- термодинаміки II9,I25
- фіка I07

Залізо I29
- оксид I29
- сульфат 36

Заряд атомних ядер 20
38,39

Зв"язок хімічний /див. Хімічний зв"язок/

Змочування I73

Зона /и/ III
- валентна II0
- заборонена II2
- провідності

Ізобари 54

Ізоморфізм I07, I08

Ізотопи 33
- водню 34
- вуглецю I5
- довгоживучі 59
- радіоактивні 34-35
- розділення 45

– стабільні 34
– утворення 48-49
– штучні 51
Інгібітор /и/ 21
Індекси Міллера 96
Індію оксид 116
Інтерференція 82
Іони 52
– комплексні 80
Іонізація 57
Іонна гратка 92
Йод 37,60,171
Йодоводень 171,172
Калій 37,40
Кальцій 41
Каталіз 169
– гетерогенний 169
– гомогенний 169,170
– ферментативний 169
Каталізатор /и/ 169-170
Калориметр 123
Квантове число 25
– головне 25
– магнітне 26
– орбітальне 25
– спінове 26
Кванти світла 21,22
Квантовий вихід фотореакції 151
Кисень 12,85
– будова молекули 73
Кислоти
– галогеноводневі 88
– інденкарбонова 121
Кластери 173,174
Кобальт 56
Ковалентний зв'язок /див. Хімічний зв'язок/64
Когезія 177
Ковалентність 76

Корпускули 62
Коефіцієнт
- розподілу 150
- температурний 150
Комплексні іони 79
- сполуки 77-81
- будова 77-81
- стійкість 78
Комплексоутворювач /1/ 78
Конвекція 161
Константа
- стійкості 79
- хімічної рівноваги 157
- швидкості реакції 160
Концентрація
- вплив на швидкість реакції 143
- поверхнева 163
- об'ємна 163
Координаційна сфера 77-80
- теорія 77-80
Координаційне число комплексоутворювача 77-80
Кремній
- карбід 154
- тетрахлорид 154
Кристали
- будова 91
- дослідження 82-85
- зрощені 108
- ідеальні 104
- реальні 104
- рідкі 113
- щільність пакування 98
Кристалічні гратки 91
- атомні 98
- дефекти структури
- індекси кристалографічні 104-109
- іонні 97
- координаційні числа 93

- металеві 100
- енергія 101
- - системи 95
Кут /и/
- валентний води 81
- тетраедричний 70, 72
- крайовий змочування 175

Ланцюгові реакції 54, 151, 152
Ліганди 78
Літію фторид 98
Лічильник Гейгера - Мюллера 50

Магнетон Бора 31
Магнітний момент 27-29
Манган
- ступені окислення 144
Маса
- атомна 14, 16, 37
- дефект 11, 51
- електрона 185
- еквівалента 14
- закон збереження 11, 12
- молекулярна 14-16
Мас-спектрограф 34
Матерія 5
Машина парова 126
Метали
- кристалічні гратки 101
- радіоактивні 45
Металізація напівпровідників 173
Метан 69
Метод /и/ дослідження
- дифракційні 82
- електронного парамагнітного резонансу 84
- мічених атомів 55
- спектроскопічні 82
- ядерно-магнітного резонансу /ЯМР/ 84
Модель атома планетарна 18

Молекула /и/
- асоціати 81
- будова 62, 85
- збуджені 57
- неполярні 89
- полярні 89
- "активні" 70
Моль 13
Мультиплети 172
Мюон /и/ 31, 62

Напівпровідники 112
Натрій
- будова 112, 113
- нітрат 8
- хлорид 92, 93
Нематики 113
Нейтрино 31, 32
Нейтрони 31, 46, 52
Неон 87
Номер порядковий 36
Нуклони 31

Об'єм атомний 37
Озон 87
Окислення 142
Окисне число 140
Окисники 141
Окисно-відновні реакції 140
- складання 142
- типи 143
Олово
- оксид 120
- фазові переходи 181
Оксигідразид 154
Орбіталі атомні 24, 39
- багатоцентрові 74
- гібридизація 68
- двоцентрові 68
- делокалізовані 85

- ван'якучі 74
- конфігурація 25
- молекулярні 74
- розпускучі 74-77
Отрута каталізаторів 169

Паливо
- радіоактивне 62
- ракетне 136
Парова машина 126
Періодична система елементів 36-43
Періодичний закон 36-43
Період
- системи елементів 36-43
- радіоактивного розкладу 50
- життя ізотопів 59
Перманганат калію 144
π -Зв'язок 70
Плазма 91
Плазмові гармати 91
Плазмохімія 153
Пляшка /н/
- епітаксіальні 154
- суцільні 173
Плутоній 54, 59
Поверхнева енергія 164
Поверхневий натяг 174
Поверхнево-активні речовини 167
Повітря 15
- склад 87
- спектр 83
Позитрон/н/ 20, 31, 32
Поліморфізм 107
Полоній 20, 44
Поля
- електричні 109
- електромагнітні 64
- радіочастотні 85

Поляризація молекул 88, 89
Полярогіди 116
Порядок реакції 147
Постулати Бора 21-23
Потенціал
- ізобарний 132, 133
- ізохорний 133
- іонізаційний 44
- хімічний 181
- міжфазовий 179
Правило /а/
- Дюлонга і Пті 18,
- Гунда 29, 40
- Клечковського 28
- Гіббса 181
Порядковий номер 38, 44
Принцип
- найменшої енергії 29
- невизначеності 67
- Паулі 29, 113
Промінння
- анодне 18
- катодне 18
- космічне 72
- рентгенівське 18, 20, 54-56
Протигаз 169
Протон 31, 32, 46, 52

Радіація
- норма 60, 61
Радій
- відкриття 20, 44
- розклад 46
Радіоліз 60
Радіоактивність 20
- джерела 55-57
- природна 45-51
- штучна 51-55
Радіонукліди
- дози допустимі 61

Радіохімія 55
Радикали 58, 151
– рекомбінація 58, 152
Радіус
– іонів 98
– орбіт 21
Радон 48, 49
Реактор ядерний 44, 55, 59
Реакції
– ініціювання 55
– комплексоутворення 78, 79
– ланцюгові 54, 151, 152
– нейтралізації 136
– обміну 137
– окисно-відновні 136–143
– плазмохімічні 154
– полімеризації 58
– фотохімічні 151
– ядерні 44, 45
Речовина/и/ 4, 5
– поверхнево-активна 166
Рівновага
– динамічна 164
– хімічна 156
– адгезійна 178
Рівняння
– Арреніуса 20, 159, 200
– Де-Бройля 23
– Гіббса адсорбція 166, 167
– Гіббса – Гельмгольца 160
– Кінетейна 11
– Клаузіуса – Клапейрона 183
– Менделєєва – Клапейрона 17
– стану ідеальних газів 17, 24, 67
– стану реальних газів 85
– Фрейндліха 168
– Шредінгера 27
Рідкі кристали 113
– нематичні 113

- смектичні 113
- холестеричні 113, 114
Розтікання рідини 176
Ряди
- елементів радіоактивних 49
Сірка
- оксиди 171, 172
Сили
- відштовхування 89
- індукційні 88
- міжмолекулярні 164
- притягання 89
Скандій 37
δ-Зв'язок 69
Сингонії /див. Кристалічні системи/
Синтез термоядерний 59
Сорбція 165
Спектри
- атомні 21
- лінійчасті 22
- раманівські 84
Спектрометр 22
Стан речовин/и/
- аморфний 90, 91
- газоподібний 85-88
- конденсаційний рідкий 85
- кристалічний 91
- плазмовий 10, 12
- склоподібний 90, 91
Спін електрона 28-30
- ядерний 84
Стронцій 59-61
Ступінь
- окислення 140
- свободи 92
Супермолекули 81, 82
- субстрат 81
- рецептор 81

Теорія
- атомно-молекулярна 10
- Бора 21
- валентних зв'язків 66
- електролітичної дисоціації 20
- зонна 109
- квантово-хвильова 20
- каталіза 169
- координаційна 77
- ланцюгових реакцій 151
- молекулярних орбіталей 112
- окислення - відновлення 136-140
- протонно-нейтронна 20, 31, 32
- хімічної будови Бутлерова 63
Теплоємність 92
Теплота адсорбції 165
Термодинаміка 119
Термодинамічні властивості 130
Термоіндикатори 116
Термохімічні розрахунки 123
Термохімія 123
Технологія плазмова 163
Титан
- карбіди 11
- оксиди 11
Торій 49
Тритій 33
Умова Вульфа та У.Г. і У.Л.Брегтів 83
Універсальна газова стала 17
Уран
- поділ 53, 54
- ізотопи 54
Фаза 161, 164
- перехід фазовий 7
- межа поділу фаз 161
Ферменти 170
Флуктуації 163
Фонон /м/. 103, 104

Фотон /и/ 21, 41
Фотолітографія 154
Фотополімеризація 151
Фоторезисти 154
Функція /і/
- амплітудна 24
- стану системи 119, 127, 132
- фізіологічна 59
- характеристичні 131
- хвильова 24
Хвилі Де-Бройля 23

Хімізація 7, 8
Хемосорбція 165
Хімічний зв'язок 64
- водневий 64, 81
- донорно-акцепторний 77
- іонний 75
- ковалентний 64
- металічний 64
- неполярний 62
- полярний 70
Хімічна кінетика 155
Хімічні реакції
- закономірності перебігу 117
- гетерогенні 161
- гомогенні 146
- каталітичні 170
- ланцюгові 152
- напрямок 125
- незворотні 125
- зворотні 125
- тепловий ефект 117
- швидкість 146
Хімічний потенціал 155
Хімічна рівновага 156
- зрушення 159

Хімія
– предмет 4
– радіаційна 55
– супермолекулярна 92
Хлор
– ізотоп 33
– хлорсилан 154
Холестерин 114
– холестеричні кристали 115
Хроматографія 169

Цезій 56, 60, 61
Центри кристалізації 173
Цикл Карно 127
Цирконій 44

Частинки елементарні 31
Частоти Ленгмюра 168
Число
– Авогадро 16, 168
– координаційне 79
– окисне 140

Шар
– дифузійний 163
– граничний 161
– електронний 38
– енергетичний 38
– міжфазовий 175
– холестеричної мезофази 115
Швидкість
– дифузії 161
– хімічних реакцій 146
Штучна радіоактивність 51

Ядерна енергія 46
Ядро атома 31
– властивості 84

ЗМІСТ

Передмова 3
1. ВСТУП 4
1.1. Предмет хімії. Хімія – фундаментальна наука 4
1.2. Матерія. Рух – форма існування матерії 5
1.3. Значення хімії для сучасного народного господарства та екології 7
1.4. Роль хімії в справі підготовки інженерних кадрів . . . 8
2. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ЗАКОНИ 10
2.1. Закон збереження матерії 10
2.2. Закон сталості складу і кратних відношень 11
2.3. Закон еквівалентів 12
2.4. Закони ідеальних газів. Визначення молекулярних та атомних мас 14
3. БУДОВА РЕЧОВИНИ 18
3.1. Будова атомів і систематика хімічних елементів 18
3.1.1. Складність будови атомів 18
3.1.2. Атомні спектри і будова атома водню за теорією Бора 21
3.2. Квантова теорія 23
3.2.1. Хвильові властивості руху електрона 23
3.2.2. Хвильова функція 23
3.2.3. Квантові числа 25
3.2.4. Розподіл електронів у атомах 28
3.3. Атомні ядра 31
3.3.1. Склад атомних ядер та їх будова 31
3.3.2. Ізотопи та їх застосування 33
3.3.3. Періодичний закон Д.І.Менделєєва і моделі атомів 36
3.4. Ядерні реакції 44
3.4.1. Роль хімії у справі вивчення ядерних реакцій . . 44
3.4.2. Природна радіоактивність 45
3.4.3. Штучна радіоактивність 51
3.4.4. Радіаційна хімія 55
3.4.5. Радіоактивні відходи та збереження навколишнього середовища 59
3.5. Будова молекул 62
3.5.1. Молекули. Валентність та хімічний зв'язок . . . 62

3.5.2. Ковалентний зв' язок 64
3.5.3. Механізм утворення хімічного зв' язку 66
3.5.4. Іонний зв' язок 75
3.5.5. Донорно-акцепторний зв' язок. Комплексні сполуки 77
3.5.6. Структура молекул та методи їх дослідження . . . 82
3.6. Реальні гази та конденсований стан речовин 85
3.6.1. Взаємодія між однорідними молекулами 88
3.6.2. Будова кристалів. Кристалічна гратка 91
3.6.3. Елементи симетрії та класифікація кристалічних форм. Кристалічні індекси 93
3.6.4. Типи кристалічних граток 97
3.6.5. Енергія кристалічної гратки 101
3.6.6. Реальні кристали та їх дефекти 104
3.6.7. Зонна теорія кристалічних тіл 109
3.6.8. Рідкі кристали 113
4. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ 117
4.1. Енергетика хімічних реакцій 117
4.1.1. Теплові ефекти хімічних реакцій і внутрішня енергія 117
4.1.2. Перший закон термодинаміки і термохімічні закони 119
4.1.3. Термохімічні розрахунки 123
4.2. Напрямок хімічних реакцій 125
4.2.1. Другий закон термодинаміки 125
4.2.2. Зворотні та незворотні процеси 125
4.2.3. Ентропія та її зміна при хімічних реакціях та фазових переходах 127
4.2.4. Характеристичні функції та напрямок хімічних реакцій 131
4.3. Окисно – відновні реакції 136
4.3.1. Електронегативність та ступінь окиснення елементів 138
4.3.2. Природа окисно - відновних реакцій 140
4.3.3. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій 142
4.3.4. Типи окисно-відновних реакцій та вплив середовища на їх перебіг 143
4.4. Хімічна кінетика 146
4.4.1. Швидкість гомогенних хімічних реакцій 146
4.4.2. Закон діючих мас і порядок реакції 147

4.4.3. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій 149
4.4.4. Фотохімічні та ланцюгові реакції 151
4.4.5. Хімічний потенціал 155
4.4.6. Хімічна рівновага 156
4.4.7. Зрушення хімічної рівноваги 159
4.5. Гетерогенні процеси 161
4.5.1. Гетерогенні хімічні реакції 161
4.5.2. Поверхнева енергія 164
4.5.3. Суть явища адсорбції 165
4.5.4. Ізотерми адсорбції. Поверхнево-активні речовини 166
4.5.5. Каталіз 169
4.5.6. Змочування та адгезія 173
4.5.7. Фазова рівновага 179
ЗНАЧЕННЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ СТАЛИХ 185
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 186
АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК 187
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК 191
ЗМІСТ 207

Навчальне видання

Корчинський Георгій Антонович

Хімія

Частина І

Підручник