

В.Г. Петрук

ХІМІЯ ТА ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА



Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

В.Г. Петрук

ХІМІЯ ТА ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Затверджено Вченою радою Вінницького національного технічного університету як курс лекцій для студентів всіх спеціальностей денної, заочної та дистанційної форм навчання. Протокол № 8 від 2 березня 2006р.

Вінниця ВНТУ 2006

УДК 541
П 91

Рецензенти:

С.Й. Ткаченко, доктор технічних наук, професор
Д.І. Крикливий, доктор технічних наук, професор
Т.І. Ющенко, кандидат хімічних наук, доцент

Рекомендовано до видання Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України

Петрук В.Г.
П 91 **Хімія та основи матеріалознавства.** Курс лекцій. – Вінниця: ВНТУ, 2006. – 145 с.

В курсі лекцій подані основні поняття та закони хімії, квантова теорія атомів та хімічний зв'язок, термодинаміка та кінетика хімічних процесів, фізична хімія розчинів електролітів та неелектролітів, електрохімія, хімія металів, напівпровідників, кристалів та діелектриків, а також основи органічної хімії.

Розрахований на студентів всіх спеціальностей технічних ВНЗ денної, заочної та дистанційної форм навчання.

УДК 541

ЗМІСТ

ЛЕКЦІЯ 1. ВСТУП ДО ДИСЦИПЛІНИ “ХІМІЯ ТА ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА”. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	8
1.1 Хімія – фундаментальна наука.....	8
1.2 Хімія в центрі природничих наук. Хімічна форма руху матерії і свідомості і її специфіка.....	8
1.3 Значення хімії для сучасної промисловості і життя в Україні.....	10
1.4 Основні поняття хімії.....	11
1.5 Основні закони хімії.....	12
ЛЕКЦІЯ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ВЛАСТИВОСТІ І ОТРИМАННЯ СОЛЕЙ, КИСЛОТ, ОСНОВ ТА ОКСИДІВ.....	14
2.1 Класифікація неорганічних сполук.....	14
2.2 Властивості і отримання основ.....	15
2.3 Властивості і отримання кислот.....	16
2.4 Властивості і отримання солей.....	18
ЛЕКЦІЯ 3. КВАНТОВА ТЕОРІЯ БУДОВИ АТОМІВ.....	19
3.1 Ізотопи та дефект маси.....	20
3.2 Основні поняття квантової хімії.....	21
3.2.1 Ядерна модель атома за Резерфордом.....	21
3.2.2 Основні положення теорії Бора будови атома.....	22
3.3 Хвильова природа електрона.....	23
3.4 Хвильова функція.....	24
3.5 Співвідношення невизначеності Гейзенберга.....	26
3.6 Характеристика атомних орбіталей за допомогою квантових чисел.....	27
3.6.1 Головне квантове число.....	27
3.6.2 Орбітальне квантове число. Форми орбіталей.....	27
3.6.3 Магнітне квантове число. Орієнтація орбіталей в просторі.....	28
3.6.4 Спінове квантове число.....	28
ЛЕКЦІЯ 4. АНАЛІЗ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ ТА ТАБЛИЦІ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	29
4.1 Порядок заповнення електронних шарів.....	29
4.2 Правило Клечковського.....	30
4.3 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів.....	31
4.4 Рентгенівські спектри елементів та закон Мозлі.....	31
4.5 Структура періодичної системи.....	33
4.6 Періодична зміна властивостей хімічних елементів.....	33
4.7 Атомні та іонні радіуси.....	34
4.8 Енергія іонізації атома (іонізаційний потенціал).....	34
4.9 Спорідненість з електроном.....	35
4.10 Електронегативність.....	35
ЛЕКЦІЯ 5. ХІМІЧНИЙ ЗВ’ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ.....	35

5.1 Енергія зв'язку і її розподіл.....	36
5.1.1 Енергія притягання.....	36
5.1.2 Енергія відштовхування.....	36
5.2 Іонний зв'язок.....	37
5.3 Ковалентний зв'язок.....	37
5.4 Донорно-акцепторний зв'язок.....	38
5.5 Водневий зв'язок.....	39
5.6 Теорія методу валентних зв'язків.....	39
5.7 Гібридизація атомних орбіталей.....	41
ЛЕКЦІЯ 6. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ.....	42
6.1 Основні поняття термодинаміки.....	42
6.2 Перший закон термодинаміки.....	43
6.3 Закон Гесса.....	44
6.4 Другий закон термодинаміки.....	45
6.5 Третій закон термодинаміки.....	47
6.6 Характеристичні функції і термодинамічні потенціали.....	48
6.7 Хімічний потенціал.....	50
6.8 Фазові рівноваги. Правило фаз Гіббса.....	52
ЛЕКЦІЯ 7. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ.....	53
7.1 Основні поняття.....	53
7.2 Закон діючих мас. Гомогенні реакції.....	54
7.3 Хімічна рівновага.....	55
7.3.1 Принцип Ле-Шательє.....	56
7.4 Теорія активних зіткнень.....	57
7.5 Метод перехідного стану (активованого комплексу).....	57
7.6 Каталіз.....	58
7.7 Поверхневі явища.....	59
7.7.1 Поверхнева адсорбція.....	59
7.7.2 Фізична адсорбція.....	59
7.7.3 Хемосорбція.....	59
7.7.4 Ізотерма адсорбції.....	60
7.7.5 Рівняння адсорбції Гіббса.....	60
7.8 Ланцюгові реакції.....	61
7.8.1 Нерозгалужені ланцюгові реакції.....	61
7.8.2 Розгалужені ланцюгові реакції.....	62
7.8.3 Ланцюгові ядерні реакції.....	62
7.9 Термоядерний синтез.....	63
7.10 Фотохімічні процеси.....	63
ЛЕКЦІЯ 8. ФІЗИЧНА ХІМІЯ РОЗЧИНІВ.....	64
8.1 Основні поняття.....	64
8.2 Розчинність та концентрація розчинів.....	65
8.3 Розчини неелектролітів.....	66
8.3.1 Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа.....	66

8.3.2 Закон Генрі.....	66
8.3.3 I закон Рауля.....	66
8.3.4 II закон Рауля. Замерзання і кипіння розчинів.....	67
8.4 Розчини електролітів і теорія електролітичної дисоціації.....	67
8.4.1 Розчини слабких електролітів.....	68
8.4.2 Розчини сильних електролітів і їх теорія.....	70
8.5 Дисоціація води. рН- метрія.....	71
8.6 Тверді розчини.....	72
8.6.1 Термічний аналіз. Діаграми стану.....	72
8.6.2 Система з евтектичною сумішшю.....	72
8.6.3 Тверді розчини з необмеженою розчинністю.....	73
8.6.4 Діаграма стану сплавів, що утворюють хімічний зв'язок.....	73
8.7 Колоїдні розчини.....	74
8.7.1 Властивості колоїдних розчинів.....	75
Запитання до колоквиуму. 1 модуль.....	75
ЛЕКЦІЯ 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ.....	77
9.1 Механізм виникнення електродного потенціалу і електрорушійної сили (ЕРС).....	77
9.2 Гальванічний елемент Даніеля-Якобі.....	78
9.3 Електрорушійна сила і формула Нернста.....	79
9.4 Робота свинцевого (кислотного) акумулятора Планте.....	80
9.5 Нікель-кадмієві батареї (лужні акумулятори).....	80
9.6 Сухий елемент Лекланше.....	81
9.7 Паливні елементи.....	81
9.8 Вимірювання ЕРС гальванічних елементів.....	82
9.9 Стандартний водневий електрод.....	82
9.10 Хлорсрібний електрод.....	83
ЛЕКЦІЯ 10. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ТА КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ.....	83
10.1 Електроліз водних розчинів солей.....	84
10.1.1 Катодні процеси.....	84
10.1.2 Анодні процеси.....	85
10.1.3 Приклади електролізу водних розчинів солей.....	85
10.1.4 Одержання і рафінування Al і Cu.....	86
10.1.5 Відновлення алюмінію.....	86
10.1.6 Рафінування міді.....	86
10.2 Кількісні аспекти електролізу.....	87
10.2.1 Закони Фарадея.....	87
10.2.2 Вихід за струмом.....	87
10.2.3 Поляризація.....	87
10.2.4 Потенціал розкладання і перенапруга.....	88
10.3 Електрохімічні перетворювачі (хемотрони).....	88
10.4 Корозія і методи запобігання корозії.....	90
10.4.1 Хімічна корозія.....	90

10.4.2 Електрохімічна корозія.....	90
10.4.3 Методи захисту металів від корозії.....	91
ЛЕКЦІЯ 11. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ.....	92
11.1 Основні поняття.....	92
11.2 Зонна теорія хімічного зв'язку в металах.....	94
11.3 Утворення енергетичних зон.....	95
11.4 Фізичні і хімічні властивості металів.....	95
11.5 Хімічні властивості d-елементів І групи.....	96
11.6 Взаємодія металів з кислотами.....	97
11.7 Хімічні властивості Al.....	98
11.8 Стисла характеристика хімічних властивостей заліза.....	99
ЛЕКЦІЯ 12. ХІМІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	99
12.1 Основні поняття.....	99
12.2 Домішкові напівпровідники.....	101
12.3 Хімічні властивості напівпровідників.....	101
12.4 Методи отримання найчистіших напівпровідників.....	102
12.5 Хімічні властивості кремнію і германію.....	102
12.6 Властивості власних елементарних напівпровідників.....	104
12.7 Напівпровідникові сполуки в автоматичі, радіоелектроніці і телемеханіці.....	106
12.8 Напівпровідники з ковалентним зв'язком.....	106
12.9 Напівпровідники з іонним і іонно-ковалентним зв'язком.....	107
12.10 Халькогеніди.....	108
12.11 Природа явищ термоЕРС і Пельт'є.....	108
12.12 Халькогеніди як люмінофори. Люмінесценція.....	109
12.13 Люмінофори активовані Європієм.....	110
12.14 Застосування оксидів і ситалів.....	111
12.15 Полікор.....	111
12.16 Напівпровідники з молекулярним типом кристалічної ґратки.....	112
12.17 Рідкі кристали (мезоморфні, проміжні).....	112
12.17.1 Сметичні рідкі кристали.....	114
12.17.2 Нематичні рідкі кристали.....	114
12.17.3 Холестеричні рідкі кристали.....	115
12.17.4 Застосування рідких кристалів в автоматичі, радіоелектроніці і телемеханіці.....	115
ЛЕКЦІЯ 13. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	116
13.1 Методи отримання полімерів.....	116
13.2 Будова полімерів.....	116
13.3 Хімічні властивості полімерів.....	119
13.4 Властивості і застосування пластмас.....	120
13.5 Матеріали волоконно-оптичних ліній зв'язку (ВОЛЗ).....	123

ЛЕКЦІЯ 14. ОСНОВИ ТЕОРІЇ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	124
14.1 Теорія хімічної будови.....	124
14.2 Ізомерія.....	124
14.3 Класифікація органічних сполук.....	125
14.4 Номенклатура органічних сполук.....	126
14.5 Природа хімічних зв'язків у вуглеводнях.....	128
14.6 Насичені вуглеводні.....	128
14.7 Ненасичені вуглеводні.....	128
14.8 Циклопарафіни та ароматичні вуглеводні.....	129
14.9 Спирти.....	131
14.10 Альдегіди і кетони.....	132
14.11 Карбонові кислоти.....	133
ЛЕКЦІЯ 15. БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ.....	135
15.1 Основні поняття.....	135
15.2 Елементи симетрії і класифікація кристалічних форм.....	136
15.3 Основні типи кристалічних ґраток.....	137
15.4 Реальні кристали.....	138
15.5 Методи дослідження поверхні і внутрішньої структури кристалів.....	139
Запитання до колоквиуму. 2 модуль.....	140
ЛІТЕРАТУРА.....	143

*Світлій пам'яті мого учителя,
члена-кореспондента АН СРСР,
доктора хімічних наук, професора
Крестова Геннадія Олексійовича присвячую*

ЛЕКЦІЯ 1. ВСТУП ДО ДИСЦИПЛІНИ “ХІМІЯ ТА ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА”. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

1.1 Хімія – фундаментальна наука

Все навколишнє зв'язано із безперервною зміною матерії. Матерія є матеріалом Всесвіту і займає простір та має масу. *Матерія – це об'єктивна реальність, що існує незалежно від людської свідомості і може прямим чи непрямим шляхом діяти на людські відчуття.* Матерія – це те, з чого складається речовина. Матерія знаходиться в без перервному русі, взаємодії. Рух є спосіб існування матерії. *Свідомість – це теж філософська категорія, ознака цивілізованого світу. Це об'єктивна реальність, яка полягає у цілеспрямованому відображенні високоорганізованою матерією (живими системами) навколишнього світу через мозок.* Знань і всезростаючих об'ємів інформації не було б, якби не існувало свідомості. Отже, *матерія і свідомість – це дві базові категорії філософії.* І від того, як людина мислить – матеріально чи ідеально, відбувається поділ цивілізованого суспільства. *При цьому істина незбагненна і знаходиться посередині.* Досягати цієї істини шляхом знань, свідомого пізнання природи та природних явищ і процесів – *головна мета науки і людини.* Рухома матерія і зростаюча свідомість становить суть природи і її змін. Ці зміни, суть явищ в природі, її основні закони розкриває природознавство. Хімії, яка посідає *центральне місце* серед природничих наук, належить в процесі пізнання природи величезна роль. *Хімія – це наука про речовини і закони їх перетворення. Об'єктом* вивчення в хімії є *хімічні елементи і їх сполуки.* Вона також вивчає склад і будову речовин, залежність властивостей речовин від їх складу і будови, умов і методів перетворення одних речовин в інші тощо. *“Матеріальними носіями” в хімії є атоми і молекули.*

1.2 Хімія в центрі природничих наук. Хімічна форма руху матерії і свідомості та її специфіка

Все, що стосується хімії, атомних і молекулярних процесів і перетворень, хімічної технології, хімічних знань тощо, носить назву “хімічна форма руху матерії і свідомості”.

Хімічні зміни завжди супроводжуються змінами фізичними, а біологічні процеси – безперервними хімічними перетвореннями. Але кожна із цих форм руху має свої особливості і специфіку. Хімічна форма руху є вищою відносно фізичної форми руху, але вона є нижчою за біологічну.

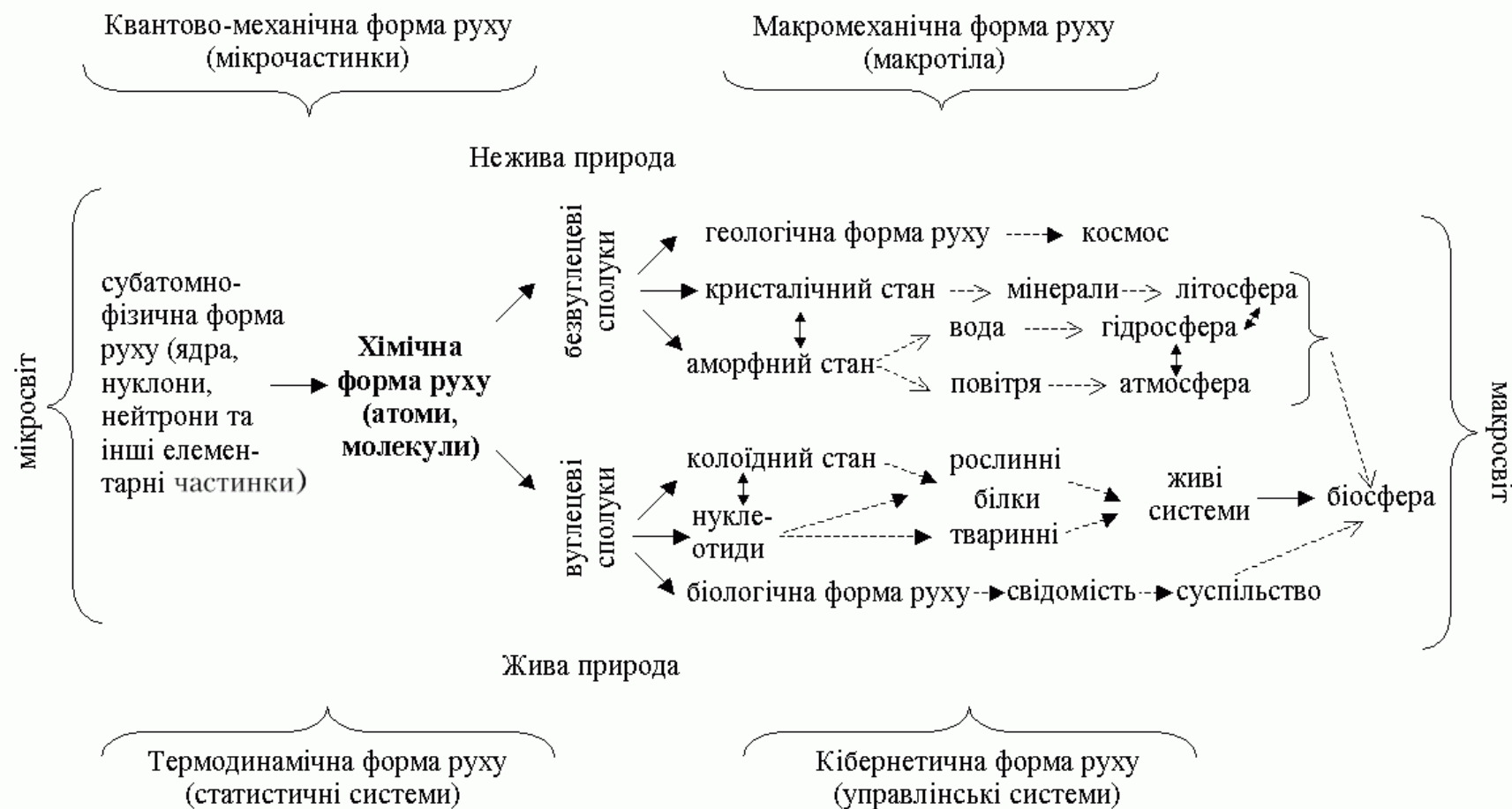


Рисунок 1.1 – Взаємоперетворення різних форм руху матерії і свідомості

При цьому хімічна форма руху існує в тісному зв'язку зі всіма формами – як нижчими, так і вищими. Коли відбувається перехід хімічної форми в фізичну, то він зв'язаний з процесами деструкції матеріальних носіїв. З другого боку, перехід від хімічної до біологічної форми призводить до ускладнень матеріальних носіїв аж до утворення живого. **Характерною рисою хімізму** є не просто зміни, рух, просторове переміщення тіл, а зміна якості, внутрішньої природи речовини під впливом кількісних перетворень.

Отже, **хімію можна назвати наукою про якісні зміни речовини, які проходять під впливом змін кількісного складу.**

Хімічна форма руху виникає і існує, коли температура не перевищує 3000-5000° С, тобто коли ще існують атоми і молекули. Із цього видно, що хімічна форма руху здійснюється в порівняно невеликій частці матерії, що знаходиться в нашій галактиці. Така невелика розповсюдженість хімічної форми руху компенсується глобальною кількістю хімічних процесів. Такі взаємоперетворення різних форм руху матерії і свідомості можна зобразити так як показано на рис.1.1.

Як видно, в ряду основних форм руху, хімічна займає особливе місце – **центральне**. Від цієї форми руху матерії починається перехід до більш складних – біологічної, тобто до явищ життя з одного боку, і до геологічної форми, тобто до процесів, які проходять в земній корі і космосі – з другого боку.

1.3 Значення хімії для сучасної промисловості і життя в Україні

Роль хімії в практичній діяльності людини дуже велика. Немає галузей промисловості і діяльності людини не зв'язаних з використанням хімії. Природа дає нам тільки сировину – дерево, руду, нафту та ін. Піддаючи ці природні матеріали хімічній обробці, людина отримує різні речовини, необхідні для її життєдіяльності – добрива, метали, пластмаси, ліки, фарби, тканини, каучук, гуму тощо.

Україна має достатньо сировинних ресурсів для того, щоб забезпечити свою промисловість. На певні види сировини вона є деякою мірою монополістом: коксівне вугілля, марганець, нікель, кам'яна сіль, деякі добрива, чавун і високоякісна сталь, ліки, фарби та ін. За випуском деяких хімічних товарів і напівфабрикатів Україна займає провідне місце в світі і Європі. **Без хімії неможливі деякі суперсучасні технології, наприклад, в мікроелектроніці, будівельній галузі тощо.** Однак неправильне використання хімії і хімізації протягом багатьох десятиліть поставило під загрозу життя людини, ускладнило до краю екологічну ситуацію, порушило загальний екологічний баланс природи України. Тому на сучасному етапі, науці, науково-інженерним силам, суспільству необхідно повернутися обличчям до цих проблем і вирішувати їх негайно. Причому необхідно поставити на більш якісно високий рівень переробну промисловість, розв'язати задачі з

розробки і впровадження безвідходних технологій, посилити законні санкції до тих юридичних та фізичних осіб, які мають відношення до забруднення повітряного, водного басейнів, ґрунтів України, прищеплювати бережне ставлення до її природних багатств.

Без хімії неможливий науково-технічний прогрес. На Україні діють значна кількість науково-дослідних інститутів з проблем хімії і хімічної технології, спеціальні навчальні заклади тощо.

З Україною пов'язана діяльність таких всесвітньо відомих діячів хімічної науки, як Вернадський (біогеохімія), Бродський (ізотопи), Бабко, Яцимірський, Скопенко (аналіз комплексних сполук), Думанський, Пилипенко (колоїдна хімія і хімія води), Ізмайлов (електрохімія розчинів), Писаржевський (теорія хімії і електронна хімія) та багато інших.

Наша Вінницька область має великі запаси хімічної сировини, матеріалів і руд. В першу чергу, це **каоліни** (біла глина: Al_2O_3 – 40%, SiO_2 – 46%, H_2O – 14% маси), фосфорити, вапняки, гіпс, мінеральні води тощо.

1.4 Основні поняття хімії

Атомна маса. Відносна атомна маса елемента – це середня маса, що визначається відношенням маси атома елемента до $1/12$ частки маси атома ізотопу Карбону С. Звідси, атом ізотопу Карбону має 12 а.о.м.

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1 \text{ в.о.}$$

Оскільки багато хімічних елементів мають по декілька ізотопів, то маса атома в періодичній таблиці наводиться як середня із суми мас ізотопів цього елемента. Тоді маса атома будь-якого елемента дорівнює добутку його відносною атомною масою на значення а.о.м., де $1 \text{ а.о.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Оскільки абсолютна маса атома дуже мала, то користуються відносною величиною, яка називається атомною масою і яка показує, в скільки разів маса атома даного елемента більша маси атома другого елемента, вибраного за одиницю. Іншими словами, атомна маса показує в скільки разів маса даного елемента більша $1/12$ маси атома $^{12}_6\text{C}$. Наприклад, атомна маса Нітрогену = 14, тобто його атом в $14/12$ разів важчий від атома Карбону.

Молекулярною масою речовини називається маса її молекули, виражена в в.о. або а.о.м. Знаючи формулу хімічної сполуки, можна визначити її молекулярну масу як суму атомних мас елементів, які входять до складу молекули даної сполуки. Наприклад, молекулярна маса $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$.

Молярна маса – відношення маси речовини до її кількості. Одиниці вимірювання [кг/моль] або [г/моль]. Кількість речовини вимірюється в молях.

Моль речовини – це така її кількість, скільки структурних частинок міститься в 12 г Карбону або в 18 г води, або в 98 г сульфатної кислоти тощо. Моль будь-якої речовини при нормальних умовах (н. у.) містить одна-

кове число молекул (атомів, іонів) незалежно від хімічних властивостей речовини і її агрегатного стану. Це число = $6,02 \cdot 10^{23}$ частинок. Воно називається “стала Авогадро” і позначається N_A .

1.5 Основні закони хімії

1. Закон збереження матерії (маси, енергії, випромінення тощо). В хімічних реакціях не відбувається вимірюваних змін маси, тобто в хімічних реакціях атоми не утворюються знову і не руйнуються. Вони просто обмінюються “партнерами” або перегруповуються по-іншому. Дійсно, ніщо не зникає безслідно і не виникає з нічого (Ломоносов – 1748, Лавуазьє – 1772).

Енергія не виникає із нічого і нікуди не зникає, а окремі її види можуть взаємоперетворюватися одна в одну в еквівалентних співвідношеннях (Майєр – 1840).

Зв'язок між масою і енергією встановив Ейнштейн (1905):

$$\Delta E = \Delta mc^2 . \quad (1.1)$$

Із цього виразу видно, що коли змінюється в хімічних реакціях енергія, то і змінюється маса.

2. Закон сталості складу (Пруст – 1801). Будь-яка хімічно чиста сполука незалежно від методу її одержання має визначений (певний) елементний склад.

Більшість сполук характеризуються сталістю складу і цілочисельним стехіометричним співвідношенням компонентів. Вони називаються дальтонідами (HCl , H_2O , CH_4 , C_6H_6 та ін.).

Сполуки, які мають змінний склад, називаються бертолідами (деякі оксиди, нітриди, сульфіді, сплави). Вивчення бертолідів і їх складу дуже перспективне, оскільки це пов'язано з такими явищами, як люмінесценція, надпровідність, лазерна генерація, фоточутливість та ін.

3. Закон кратних співвідношень (Дальтон – 1803). Співвідношення об'ємів газів, що вступають в реакцію та утворюються внаслідок неї, є співвідношенням простих цілих чисел. Наприклад:

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Кількість N	1	1	1	1	1
Кількість O	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Співвідношення	0,57 1	1,14 2	1,71 3	2,28 4	2,85 5

Дробових чисел не повинно бути, крім сполук з немалекулярною структурою, наприклад: $\text{TiO}_{0,58 \div 1,33}$; $\text{TiO}_{1,45 \div 1,56}$ і т. д.

4. Закон Авогадро (1811р.). У однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул. Об'єм, який займає один

моль газу при н. у., називається молярним об'ємом газу і дорівнює 22,4л або 22,4 дм³.

Наприклад. Знайти масу двооксиду сірки, що займає об'єм 7л при н. у.

$$\begin{array}{l} 64\text{г SO}_2 - 22,4\text{л.} \\ x\text{ г} - 7\text{л.} \end{array} \quad x = \frac{64 \cdot 7}{22,4} = 20\text{г.}$$

Знаючи число Авогадро, можна визначити масу атомів, радіус атомів, параметри ґратки і т. д.

$$\text{Наприклад: } m_{\text{молекули H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A} = \frac{18,016}{6,0225 \cdot 10^{23}} = 2,99 \cdot 10^{-23}\text{г}$$

Розрахунок молекулярної маси газу за рівнянням Клапейрона-Менделєєва. Якщо температура і тиск відмінні від нормальних, молекулярну масу зручно розраховувати за рівнянням Клапейрона-Менделєєва:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (1.2)$$

де p – тиск газу, T – абсолютна температура, R – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К), m – маса газу в грамах, M – маса одного моля газу.

Наприклад. Розрахувати молекулярну масу ацетону (CH_3COCH_3), якщо 500 мл його пари при 87°C і тиску 720 мм. рт. ст. має масу 0,93г.

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,93 \cdot 6240 \cdot 360}{720 \cdot 500} = 58\text{г/моль.}$$

5. Закон еквівалентів (Ріхтер – 1803). Хімічні елементи і речовини реагують між собою в кількостях пропорційних їх еквівалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M(E)_1}{M(E)_2}, \quad (1.3)$$

де $M(E)_1$, $M(E)_2$ – молярні маси еквівалентів або еквівалентні маси, відповідно.

Хімічним еквівалентом елемента або сполуки називається така його кількість, яка може з'єднатися з одним молем атомів водню, або замінювати таку ж кількість атомів водню в хімічних реакціях (або рівну еквівалентну кількість іншої речовини).

Наприклад. В сполуках HCl , NH_3 , CH_4 еквівалент Cl , N , $\text{C} = 1$, $1/3$, $1/4$ моля, відповідно.

Приклад. При взаємодії 1,5 г Na з надлишком Cl_2 утворилося 3,81г хлориду натрію. Знайти еквівалентну масу натрію і його еквівалент, якщо відомо, що еквівалентна маса Cl дорівнює 35,45 г/моль.

$$\begin{array}{l} M(E)_{\text{Na}} \text{ г/моль} - 35,45\text{г/моль Cl}_2 \\ 1,5\text{ г Na} - 2,31\text{ г Cl}_2 \end{array}$$

$$\text{Звідки } M(E)_{Na} = \frac{1,15 \cdot 35,45}{2,31} = 23 \text{ г/моль.}$$

Еквівалентна маса елементу знаходиться як добуток атомної маси на хімічний еквівалент елементу в даній сполуці. Наприклад, хімічний еквівалент Оксигену у воді – 1/2. Звідси, еквівалентна маса його у цій сполуці дорівнює: $16 \cdot 1/2 = 8$ (г/моль).

ЛЕКЦІЯ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ВЛАСТИВОСТІ І ОТРИМАННЯ СОЛЕЙ, КИСЛОТ, ОСНОВ ТА ОКСИДІВ

2.1 Класифікація неорганічних сполук

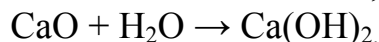
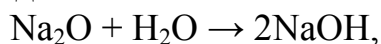
Усі речовини поділяють на прості та складні. Прості речовини поділяють на метали та неметали (металоїди). Останні існують у твердому (сірка, кремній, йод тощо), рідкому (бром), газоподібному (хлор, кисень, водень) станах. Складні неорганічні речовини поділяються на такі класи: оксиди, основи, солі та кислоти.

Оксиди – це сполуки елементів з Оксигеном зі ступенем окиснення (-2), причому атоми Оксигену не зв'язуються між собою, наприклад: CO_2 – оксид карбону(IV).

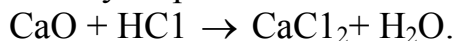
Якщо зв'язок між двома атомами Оксигену існує, то це пероксиди, наприклад: H_2O_2 або $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

В свою чергу, оксиди діляться на солетвірні та несолетвірні. Оксиди, які не утворюють солей, називають несолетвірними, зокрема це: CO , NO , SiO , N_2O – їх мало. Солетвірних – багато. Солетвірні поділяються на: а) основні, б) кислотні, в) амфотерні.

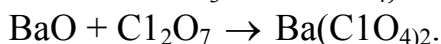
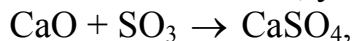
а) **основні оксиди** – це такі сполуки, які з водою утворюють основи. Зв'язок іонний. Тверді речовини. В основному, до них відносяться оксиди лужних та лужноземельних металів I та II груп, відповідно: Na_2O , CaO та ін. Всі вони взаємодіють з водою:



З кислотами взаємодіють з утворенням солей і води:

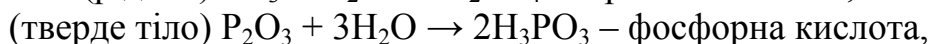


Основні оксиди взаємодіють з кислотними, утворюючи солі:



б) **кислотні оксиди** – це такі речовини, які при взаємодії з водою утворюють кислоту. Їх ще називають ангідридами кислот: SO_2 , SO_3 , P_2O_3 , CO_2 , CrO_3 , Mn_2O_7 та ін.

Зв'язок – ковалентний полярний. Агрегатний стан – різний, наприклад:

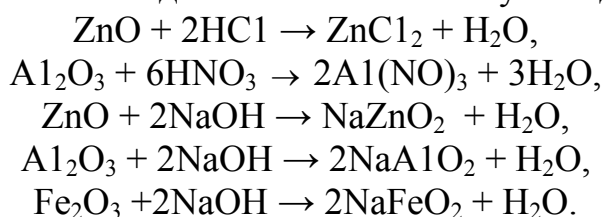


(газ) $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ – нітритна та нітратна кислоти, відповідно.

Кислотні оксиди взаємодіють з лугами, внаслідок чого утворюються сіль і вода: $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Вони взаємодіють з основними та амфотерними оксидами з утворенням солей, наприклад: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ – метафосфат кальцію.

в) **амфотерні оксиди** – це такі оксиди, які залежно від умов виявляють властивості або основних, або кислотних оксидів. До них належать оксиди деяких металів головних підгруп (алюмінію, берилію) та побічних підгруп, але у проміжних ступенях окиснення (Al_2O_3 , ZnO , CuO , MnO_2 , Fe_2O_3). Зв'язок іонно-ковалентний. Всі вони тверді. Амфотерні оксиди з водою безпосередньо не взаємодіють. З кислотами і лугами дають різні солі:



Основні та кислотні оксиди мають протилежні властивості. Оксиди отримують або взаємодією речовин з киснем, або розкладанням складних речовин.

2.2 Властивості і отримання основ

Основи – сполуки, які складаються з металу та гідроксигруп (OH): NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ тощо.

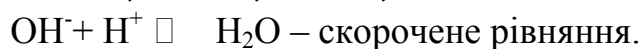
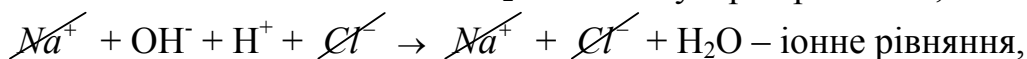
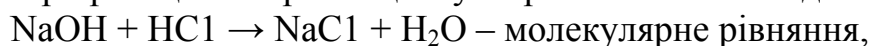
Число гідроксигруп, зв'язаних з атомами металу, визначає кислотність основи: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – двокислотні, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – трикислотні, $\text{Si}(\text{OH})_4$ – чотирикислотні.

Позитивні іони, які утворюються в результаті відриву від основи однієї або кількох гідроксигруп, називаються залишками або радикалами основи.

Основи є твердими речовинами. Основи поділяють на розчинні у воді (луги) та нерозчинні. Лугами є гідроксиди лужних та лужноземельних металів (крім берилію та магнію). Луги – це іонні сполуки. В інших основах – зв'язок іонно-ковалентний. Луги – сильні електроліти, а тому дисоціюють на іони:



Луги взаємодіють з кислотами, кислотними та амфотерними гідроксидами при реакції нейтралізації з утворенням солі та води:



Під час взаємодії багатокислотних лугів з кислотами в залежності від молярних співвідношень лугу та кислоти можуть утворюватися середні, кислі та основні солі:

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Ca(OH)Cl} + \text{H}_2\text{O}$ – кальцію гідроксихлорид,

$\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – кальцію хлорид,

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ – кальцію гідрофосфат.

У результаті взаємодії лугів з амфотерними гідроксидами у водних розчинах утворюються комплексні гідроксиди або комплексні солі:

$\text{NaOH} + \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Na[Al(OH)}_4\text{]}$ – тетрагідроксиалюмінат натрію,

$3\text{NaOH} + \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al(OH)}_6]$ – гексагідроксиалюмінат натрію.

Якщо ці речовини сплавляти, то утворюються безводні солі. Луги взаємодіють – з середніми солями, що мають кислий характер, з утворенням основних солей:

$\text{CuCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cu(OH)Cl} + \text{NaCl}$ – міді гідроксихлорид.

З кислими солями луги утворюють середню сіль основного характеру:

$\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Під час нагрівання гідроксиди (крім NaOH та KOH) розкладаються з утворенням оксидів: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$.

Утворюються луги внаслідок взаємодії лужних та лужноземельних металів з водою:

$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$,

$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$,

та оксидів з водою: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$.

2.3 Властивості і отримання кислот

Кислоти – це сполуки, до складу яких входять атоми Гідрогену, здатні замінюватися атомами металу з утворенням солі (або містять іон водню і кислотного залишку). Кислоти реагують з основами за реакцією нейтралізації, зміст якої полягає в іонному рівнянні: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

В залежності від кількості молей кислоти з оксидами можуть утворюватися середні, кислі або основні солі, наприклад:

$\text{Fe(OH)}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$,

$\text{Fe(OH)}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Fe(OH)Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

З основними оксидами кислоти утворюють солі та воду:

$\text{CaO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Кислоти реагують з металами. В результаті утворюються сіль і водень, чи вода, чи щось інше, але сіль, як основний продукт, майже завжди.

$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{розв.}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$,

$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S (або S)} + \text{H}_2\text{O}$.

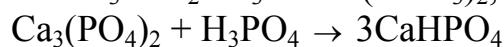
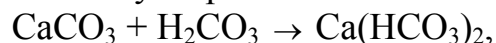
Метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів знаходяться ліворуч від H_2 , витісняють водень з кислот (за винятком HNO_3), а розташовані праворуч (благородні) – не витісняють водень.

Розведена HNO_3 дає з металами здебільшого NO, а концентрована –

NO₂ та ін.

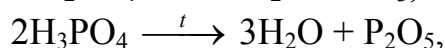
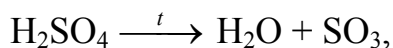
Розведена H₂SO₄ дає з металами H₂, а концентрована – SO₂ та ін.

Середні солі з кислотами утворюють кислі солі:

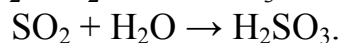
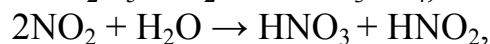
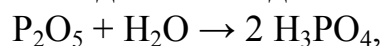


(треба враховувати кількість молей кислоти).

При нагріванні кисневі кислоти розкладаються на воду та оксид (ангідрид):



Кислоти утворюються внаслідок взаємодії кислотних оксидів з водою:



Безкисневі кислоти отримують взаємодією з воднем відповідних неметалів: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$ (хлороводень) і подальшим розчиненням у воді.

Назви кислот:

HCl – хлороводнева, хлоридна, соляна;

HBr – бромоводнева, бромідна;

HI – йодоводнева, йодидна;

HF – фтороводнева, фторидна, плавикова;

H₂S – сірководнева, сульфідна;

HClO – хлорнуватиста, гіпохлоритна, хлоратна(I);

HClO₂ – хлориста, хлоратна(III);

HClO₃ – хлорнувата, хлоратна(V);

HClO₄ – хлорна, хлоратна(VII);

H₂SO₄ – сульфатна (VI), сірчана;

H₂SO₃ – сірчиста, сульфатна (IV);

HNO₂ – азотиста, нітритна, нітратна(III);

HNO₃ – азотна, нітратна (V);

HPO₃ – метафосфорна;

H₃PO₃ – ортофосфориста, ортофосфітна, ортофосфатна(III);

H₃PO₄ – ортофосфорна, ортофосфатна, фосфорна, фосфатна;

H₂P₂O₇ – пірофосфорна, дифосфорна, дифосфатна;

H₂CO₃ – вугільна, вуглецева, карбонатна;

HMnO₄ – марганцева, перманганатна, манганатна (VII)

H₂SiO₃ – кремнієва, кремнеземна, силікатна(IV);

CH₃COOH – оцтова, етанова;

H₂CrO₄ – хромова.

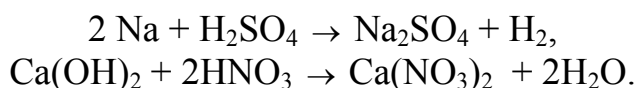
Кислоти вливають обережно у воду, а не навпаки!

2.4 Властивості і отримання солей

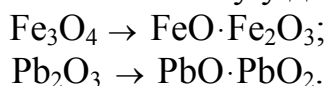
Солі – це продукти заміщення водню кислоти металом. Це найбільш поширені речовини. Вони складаються з іонів (катионів) металу та (аніонів) кислотного залишку. Солі поділяють на:

Середні (Na_2CO_3 , CaSO_4), кислі (NaHCO_3), основні ($\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$), подвійні (KNaCO_3) та змішані ($\text{CaCl}(\text{OCl})$), а ще комплексні ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$).

а) **середні солі** – це продукти повного заміщення водню кислоти металом:



б) **прості солі** – це пероксиди металів (Na_2O_2), нітриди (Mg_3N_2), фосфіди (CaP_2), гідриди (CaH_2 , NaH), карбіди (CaC), змішані оксиди, що складаються з оксидів одного і того ж металу у двох ступенях окиснення:

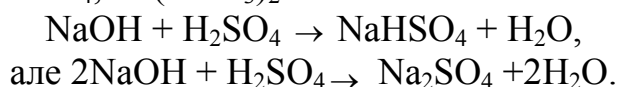


в) **подвійні солі** – атоми водню в кислоті заміщуються атомами різних металів: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KNaCO_3 .

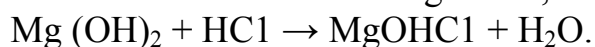
г) **змішані солі** – у склад яких входять два різні кислотні залишки і один іон металу: $\text{CaCl}(\text{OCl})$ – гіпохлорит кальцію – залишок від хлоридної кислоти і хлорнуватистої.

д) **комплексні солі** – до складу входять комплексні іони, наприклад: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

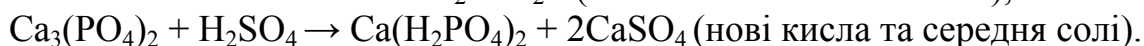
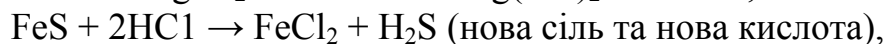
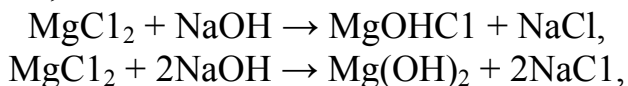
е) **кислі солі** – продукти неповного заміщення водню багатоосновної кислоти металом: NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



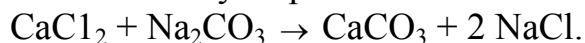
є) **основні солі** – це продукт неповного заміщення гідроксогруп в багатокислотній основі на кислотні залишки: MgOHC1 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{C1}$



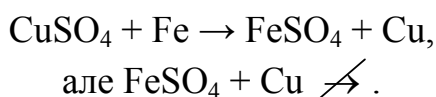
Солі – це тверді кристалічні речовини. Зв'язок, як правило, іонний. Солі реагують з лугами, кислотами:



Солі взаємодіють між собою і утворюються нові солі:



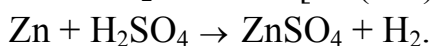
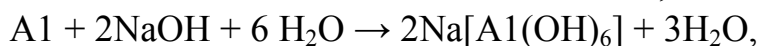
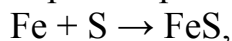
Солі взаємодіють з металами, в результаті чого утворюється нова сіль та метал:



Солі розкладаються під час нагрівання на різні продукти:



Солі утворюються взаємодією різних речовин:



Зв'язок між класами неорганічних речовин можна зобразити так:

Метал-----Неметал-----Сіль

Основний оксид-----Кислотний оксид-----Сіль

Основа-----Кислота-----Сіль + вода

ЛЕКЦІЯ 3. КВАНТОВА ТЕОРІЯ БУДОВИ АТОМІВ

Атом – це найменша хімічно неподільна мікрочастинка, що характеризує властивості елемента. Атом являє собою складну мікросистему елементарних частинок, які знаходяться в русі. Він складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. Носієм позитивного заряду ядра є протони. В ядрі також знаходяться нейтрони.

Протони і нейтрони – ядерні частинки – називаються нуклонами (від латинського nucleos – ядро).

Ядро складає фундаментальну основу атома і визначає індивідуальність елементів.

Електрон – заряд = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; маса = $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг; відносна атомна маса = 0,000549; позначається $[\bar{e}]$.

Протон – заряд = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; маса = $1,673 \cdot 10^{-27}$ кг; відносна атомна маса = 1,007276; позначається $[p]$.

Нейтрон – заряд = 0; маса = $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг; відносна атомна маса = 1,008665; спин $\pm \frac{1}{2}$; позначається $[n]$.

Діаметр атомного ядра $\sim 10^{-14} \div 10^{-15}$ м. Величина радіусів атомів – $0,05 \div 0,3$ нм. Згадаємо з матеріалу попередньої лекції, що маса атома може бути знайдена діленням маси 1 моля на число атомів N_A в одному молі.

$$\text{Густина ядра} \sim 10^{14} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

Маса атома для багатьох елементів $\approx 10^{-25} \div 10^{-27}$ кг.

Число протонів у ядрі визначає величину позитивного заряду ядра. Йому відповідає порядковий номер елемента Z . Масове число A відповідає сумарному числу протонів і нейтронів і визначає наближену величину маси атома. Число нейтронів у ядрі N дорівнює

$$N = A - Z.$$

Для визначення складу ядер використовують індекси, що знаходяться зліва від символу елемента: Z – знизу, A – зверху: ${}_Z^AX \rightarrow {}_9^{19}F, {}_{30}^{64}Zn$ і т. ін.

3.1 Ізотопи та дефект маси

Ядра всіх атомів даного елемента мають одне й те ж число протонів (Z), але вміст нейтронів, а відповідно, й масове число (A) у них можуть відрізнятися. Наприклад: ${}_{30}^{64}Zn, {}_{30}^{66}Zn, {}_{30}^{67}Zn, {}_{30}^{68}Zn, {}_{30}^{70}Zn$.

Елементи, в ядрах атомів яких міститься різне число нейтронів, але однакове число протонів, називаються ізотопами. З їх відкриттям по-новому було сформульовано поняття хімічного елемента: це вид атомів, що мають однаковий заряд ядра. В наш час відомо 111 хімічних елементів. Приклад: ізотопи Гідрогену – протій ${}_1^1H$, дейтерій ${}_2^2H$, тритій ${}_3^3H$.

Маса ядра завжди менша арифметичної суми мас протонів і нейтронів, що входять до його складу. Різниця між ними називається **дефектом маси**. Дефект маси відповідає енергії ядра, яка виділяється при утворенні ядра з окремих протонів і нейтронів, і може бути вирахована на основі відповідного закону Ейнштейна (див. 1.1):

Приклад: при утворенні ядра гелію з двох протонів і двох нейтронів виділяється величезна кількість енергії – 28 МеВ. Звідси, середня енергія зв'язку на один нуклон складає приблизно 7 МеВ. Ця енергія в мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі ($\approx 5eV$). Тому при хімічних перетвореннях речовин атомні ядра не змінюються.

В наш час відомо близько 300 стійких і 1500 нестійких радіоактивних ядер.

Вперше природна радіоактивність була відкрита в 1896 р. А. Беккерелем для урану і його сполук. Явище самовільного розпаду природних важких елементів, що супроводжується випромінюванням високої проникної здатності і великої енергії, називається природною радіоактивністю.

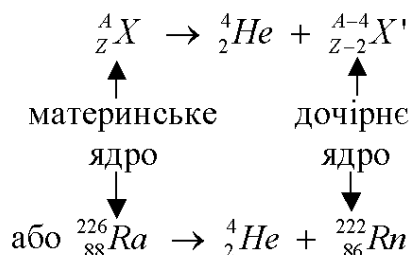
В 1934 р. І. Кюрі і Ф. Жуліо-Кюрі відкрили штучну радіоактивність. В результаті ядерних реакцій ядра ${}_{83}^{214}Ra$, що є ізотопами бісмуту, розпадаються з утворенням α , β , γ променів.

α -частинки – потік ядер гелію (${}_2^4He^{2+}$);

β -частинки – потік електронів (маса електрона в 1836 разів менша маси протона);

γ -промені – майже не мають маси. Це електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі $10^{-1} A^0$, і менше. Вони не мають заряду, але мають велику проникну здатність і створюють велику іонізуючу, хімічну і біологічну дію.

α -розпад може бути проілюстрований такою схемою (правило Содді і Фаянса):



Згідно з сучасною теорією атомне ядро має оболонкову будову. Протони і нейтрони незалежно один від одного заповнюють ядерні шари і підшари, подібно до того, як це спостерігається в електронній хмарці атома.

(На самостійне опрацювання виносяться: ядерні реакції, закон радіоактивного розпаду, одиниці радіоактивності).

3.2 Основні поняття квантової хімії

3.2.1 Ядерна модель атома за Резерфордом

Вивчення розсіювання α -частинок в атомі привело Резерфорда до створення ядерної моделі атома. За його уявленнями в центрі атома розміщене позитивно заряджене ядро, а навколо нього рухаються електрони, число яких дорівнює позитивному заряду ядра, або порядковому номеру елемента.

Для найпростішого атома Гідрогену ($Z = 1$) сила кулонівського притягання електрона до ядра ($\frac{e^2}{r^2}$) буде дорівнювати доцентровій силі ($\frac{mV^2}{r}$), звідки v і r – два невідомих.

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \rightarrow mV^2 = \frac{e^2}{r}, \quad (3.1)$$

де m – маса електрона; e – його заряд; v – швидкість його руху; r – радіус кола, по якому він рухається.

Це рівняння розв'язати неможливо. Критика: електрон, що рухається повинен безперервно випромінювати енергію і, в кінці-кінців, впасти на ядро. Однак атом, як відомо, є стійкою системою. Крім того, спектр випромінювання електрона повинен бути суцільний, а він насправді лінійчастий. Планк вважав, що енергія випромінюється не безперервно, а певними порціями – квантами з енергією $E = h\nu$, де h – квант дії або стала Планка, $h = 6,62517 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек.

3.2.2 Основні положення теорії Бора будови атома

1913 р. Н. Бор використав ядерну модель Резерфорда і квантові постулати Планка. Якщо в класичній механіці момент кількості руху електрона в атомі mvr (при цьому v і r величини невизначені і неперервні), то в квантовій механіці цей момент дорівнює $\frac{h}{2\pi} \cdot n$, де $n = 1, 2, 3$, і т. д., тобто ціле число.

Перший постулат Бора. Електрон може рухатись навколо ядра, не випромінюючи енергію, тільки по таким орбітам, момент руху кількості яких $\frac{h}{2\pi} \cdot n$, що відповідає виразу:

$$\left. \begin{aligned} mvr &= \frac{h}{2\pi} \cdot n \\ m v^2 &= \frac{e^2}{r} \end{aligned} \right\}. \quad (3.2)$$

Розв'язавши спільно ці два рівняння відносно v , отримаємо формулу для знаходження r_n , тобто радіусів тих орбіт, по яких можливий рух електрона:

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot n^2 \quad (3.3)$$

Підставивши в (3.3) значення m, π, h, e отримаємо:

$$r_n = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,529 \text{ нм} \cdot n^2, \quad (3.4)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ – є номерами орбіт електрона, а в подальшому – головним квантовим числом.

З виразу (3.4) випливає, що радіуси орбіт відносяться як квадрати невеликих цілих чисел:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2. \quad (3.5)$$

Ці орбіти, що задовольняють рівняння Бора, називаються **стаціонарними**.

Якщо розв'язати рівняння (3.2) відносно r_n , то отримаємо вираз для швидкості електрона на будь-якому квантовому рівні:

$$V_n = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}, \quad (3.6)$$

або після підстановки відомих отримаємо:

$$V_n = 2,187 \cdot 10^6 \frac{1}{n} \text{ м/сек}, \text{ або } V_1 : V_2 : V_3 : \dots : V_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n} \quad (3.7)$$

Електрон в атомі водню займає положення відносно ядра з мінімальною енергією. Це положення називається **основним**. Всі інші стани називаються **збудженими**.

Другий постулат Бора. При переході з більш збудженого в менш збуджений або в нормальний стан електрон випромінює енергію у вигляді світлового кванта, що характеризується відповідною частотою коливань ν :

$$E_{\text{дал.рів.}} - E_{\text{ближн.рів.}} = h\nu, \text{ або } \nu = \frac{E_{\text{д}} - E_{\text{б}}}{h}. \quad (3.8)$$

При цьому E – повна енергія електрона на рівні, яка дорівнює сумі кінетичної і потенціальної його енергій:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2, \quad (3.9)$$

$$E_n = \frac{-e^2}{r}, \quad (3.10)$$

тоді
$$E_{\text{повна}} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}. \quad (3.11)$$

Якщо в вираз (3.11) замість r підставити r_n (3.3), отримаємо:

$$E = -\frac{2\pi^2me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{1}{n^2} \text{ (eB)}, \quad (3.12)$$

звідки з урахуванням (3.8), для частоти ν отримаємо:

$$\nu = \frac{2\pi^2me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_{\text{бл}}^2} - \frac{1}{n_{\text{дал}}^2} \right) = 3,29 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{n_{\text{бл}}^2} - \frac{1}{n_{\text{дал}}^2} \right) \text{ Гц} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (3.13)$$

де $R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$ або 109737 см^{-1} – стала Рідберга. Знаючи частоту переходів електрона, запишемо вираз для довжини хвилі:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = mc^2, \quad (3.14)$$

де c – швидкість світла у вакуумі.

При переході електронів з будь-якого дальнього енергетичного рівня на будь-який ближній виникає спектральна лінія або навіть серія ліній Лаймана, Бальмера, Пашена, Бреккета, Пфунда, Хамфрі і т. д., що відповідає УФ, видимій та ІЧ-області спектра.

Теорія Бора може бути застосована й до більш складних багатоелектронних систем, однак в кожному випадку потрібно враховувати емпіричні поправки. Скажімо, в багатоелектронних системах окрім сил притягання діють електростатичні сили відштовхування між електронами, тобто розрахунок таких систем можливий лише наближеними методами.

3.3 Хвильова природа електрона

У 1924 р. француз Луї де Бройль висловив ідею про те, що матерія має як хвильові, так і корпускулярні властивості. Згідно з рівняннями де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (3.15)$$

(спільний розв'язок рівняння Планка $E = h \cdot \nu$ і Ейнштейна $E = mc^2$), де m – маса електрона; ν – його швидкість; λ – довжина хвилі.

Насправді, електрон є одночасно і частинкою і діє як хвиля.

Наприклад: при проходженні електрона через кристал він подібно рентгенівським променям дифрагує. Тут він як хвиля. З іншого боку, емісія електронів з поверхні металу під дією струму або температури свідчить про те, що електрон – частинка. В цьому проявляється хвильовий **дуалізм мікрочастинок**, що рухаються. Випромінювання складається з мікрочастинок – фотонів, що переносять кванти енергії. Нове уявлення про електрон примусило відмовитись від прийнятої раніше моделі атома, в якій електрон рухається по визначених траєкторіях, що відповідають плоским (круговим і еліптичним) орбітам.

Тому електрон може знаходитись в будь-якій точці простору, що оточує ядро, але ймовірність його перебування в ньому (в тій чи іншій його частині) неоднакова.

3.4 Хвильова функція

Рух електрона в атомі описується хвильовою функцією ψ . Ця функція набуває різних значень в різних точках атомного простору. Якщо ядро найпростішого атома водню помістити в центрі системи декартових координат, то електрон можна описати функцією $\psi(x, y, z)$.

Оскільки рух електрона – це хвильовий процес, то визначення хвильової функції зводиться до знаходження амплітуди хвилі. Вона кількісно знаходиться з диференціального рівняння Шредінгера (1926):

$$\psi = A' \sin 2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda}), \quad (3.16)$$

яке продиференціюємо за x і отримаємо:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi. \quad (3.17)$$

Якщо взяти повний диференціал, то отримаємо:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (3.18)$$

де $\nabla^2 \psi$ – сума трьох других частинних похідних ($\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$)

по координатах x, y, z . Його розв'язок – $\psi = Ae^{i\omega t} + Be^{i\omega t}$. При цьому m – маса електрона; E – його загальна енергія; U – потенціальна енергія електрона ($-\frac{e^2}{r}$).

Це рівняння в квантовій механіці відіграє таку ж роль, як закони Ньютона в класичній механіці. Його можна переписати в такому вигляді:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi. \quad (3.19)$$

Це рівняння отримується в результаті підстановки в рівняння сферичної хвилі, що описує періодичну зміну ψ за законом гармонічних коливань. Спростивши вираз 3.19 і підставивши оператор Гамільтона, матимемо:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (3.20)$$

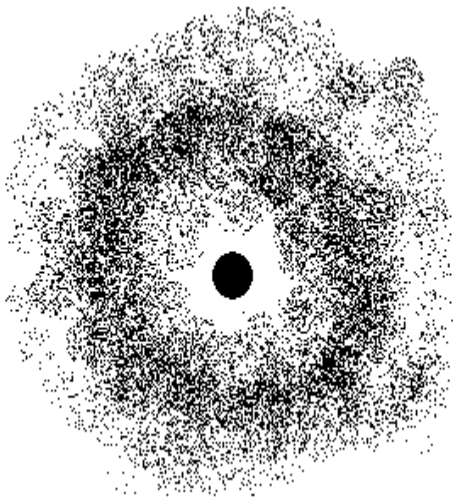
Розв'язок рівняння Шредінгера є складною задачею і він можливий лише для одноелектронних систем, коли визначені дискретні значення енергії електрона:

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{8mr^2} \quad \text{або} \quad E = -\frac{2\pi^2me^4}{h^2n^2} = -13,6\frac{1}{n^2} \text{ eV}, \quad (3.21)$$

де r – може бути відстань від електрона до початку координат, в якому розміщене ядро. Тобто значення енергії можливі лише ті, які визначені значенням головного квантового числа n .

Хвильова функція $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ має значення лише при визначених квантових значеннях $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. При цьому $\psi\hat{H}\psi = E\psi^2$, звідси $E = \frac{\psi\hat{H}\psi}{|\psi|^2}$.

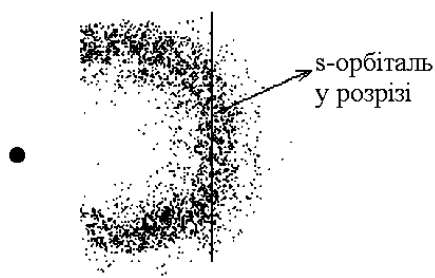
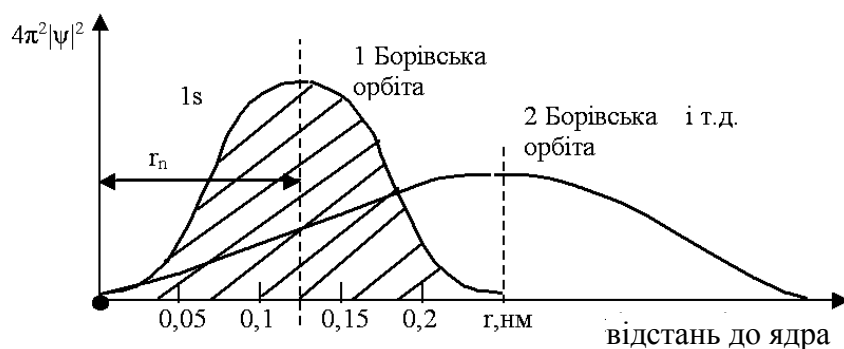
Однак особливий зміст має не сама функція ψ , а її квадрат модуля $|\psi|^2$, який виражає ймовірність знаходження електрона в даній одиниці об'єму в даний час.



Електрон при цьому ніби розпорошений навколо ядра по сфері, що віддалена від ядра на деяку відстань, утворюючи **електронну хмарку** нерівномірної густини.

Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності знаходження електрона у цій області навколо ядерного простору. Таким чином, замість Борівських плоских орбіт, ядро атома Гідрогену оточене електронною хмаркою. Її форма може бути різною і відповідає так званим s -, p -, d -, f - станам.

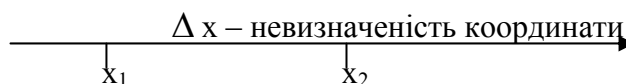
При цьому хвильова функція, що є розв'язком рівняння Шредінгера, називається **орбіталлю**, а $|\psi|^2$ – **густиною ймовірності**. Радіальний зріз розподілу електронної хмарки можна зобразити такою функцією:



3.5 Співвідношення невизначеності Гейзенберга

Згідно з цим принципом для *мікрочастинок неможливо одночасно точно визначити і координату частинки, і складову вектора імпульсу вздовж вибраної осі*:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq h \\ \Delta y \Delta p_y &\geq h \\ \Delta z \Delta p_z &\geq h \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$



Коли $\Delta x \rightarrow 0$, тільки тоді з впевненістю можна сказати про місцезнаходження електрона. Проте за таких умов знижується точність визначення $\Delta p_x \rightarrow \infty$ і навпаки. В класичній механіці для макрооб'єктів можливе одночасне визначення і їх координати, і складової вектора імпульсу p відносно цих координат p_x, p_y, p_z .

При цьому, якщо навіть знизити похибку визначення Δx , то похибку Δp_x зменшити не вдається. Джерело цих похибок не в приладах або методах, а в самій природі речей. Треба пам'ятати, що в класичній механіці для макротіл можливе одночасне точне визначення і координати, і імпульсу. Цим і відрізняється мікросвіт від макросвіту.

3.6 Характеристика атомних орбіталей за допомогою квантових чисел

Орбіталь можна однозначно описати за допомогою набору квантових величин. Ці числа, крім того, є наслідком розв'язування рівняння Шредінгера. Їх позначають: n – головне; l – орбітальне (азимутальне, побічне); m_l – магнітне; m_s – спінове квантове число.

3.6.1 Головне квантове число

Згідно з умовами квантування, електрон у атомі може знаходитись лише в визначених квантових станах, що відповідають відповідним значенням **енергії** його зв'язку з ядром. Так хвильові рівняння для атома водню відповідають тільки таким енергіям, які задаються виразом (3.30).

$$E_{\text{повна}} = -13,6 \frac{1}{n^2}, \quad (eV), \quad (3.23)$$

де n – будь яке ціле число від 1 до ∞ , називається головним квантовим числом. Зменшення енергії зв'язку електрона з ядром відповідає збільшенню об'єму хмарки і навпаки – стисненню; n також визначає повну енергію електрона (за виразами 3.20 і 3.23) і розміри електронних хмарок, розміщення електрона на певному енергетичному рівні (квантовому шарі).

Енергетичні рівні позначають:

n	–	1	2	3	4	5
рівні	–	K	L	M	N	Q.

3.6.2 Орбітальне квантове число. Форми орбіталей

Згідно з квантово-механічними розрахунками електронні хмарки відрізняються не тільки розмірами, але й формою. Ці **форми і характеризує орбітальне квантове число**. Різна форма електронних хмарок зумовлює зміну енергії електронів в межах одного й того ж енергетичного рівня, тобто розщепленню на енергетичні підрівні. Кожній формі електронної хмарки відповідає певне значення моменту руху електрона $\bar{M}_l$, визначене орбітальним квантовим числом:

$$\bar{M}_l = m \cdot v \cdot r \quad \text{або} \quad \bar{M}_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (3.24)$$

$l=0, n=1$ – 1s-підрівень

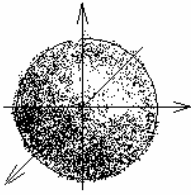
$n=2, l=0, 1$ – 2s, 2p-підрівні

$n=3, l=0, 1, 2$ – 3s, 3p, 3d-підрівні.

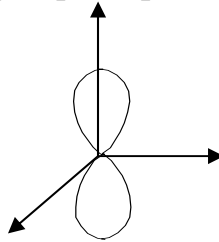
Орбітальне квантове число може мати значення від 0 до n ; його позначають:

l	1	2	3	4
підрівні	s	p	d	f

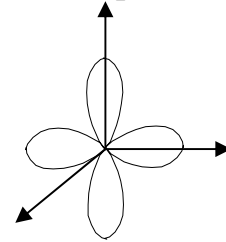
форма s -підрівня



форма p -підрівня



форма d -підрівня



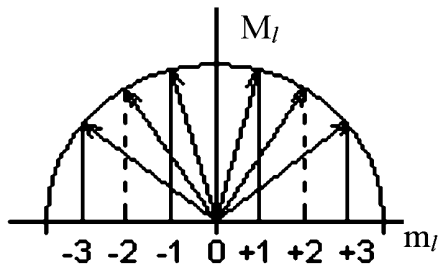
Якщо $n=1$, тоді $l=0$. Виходячи з (3.24) $M_l=0$, тоді це сферична симетрія і такі електрони називаються s -електронами (запис $1s$) і т. д.

3.6.3 Магнітне квантове число. Орієнтація орбіталей в просторі

Електронні хмарки, як бачимо, орієнтовані в просторі. Таку орієнтацію визначає m_l . Воно має такі значення: $0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots \pm l$ і визначає значення проекції орбітального моменту кількості руху на виділені напрямки (наприклад, на вісь z): $m_l = 2l + 1$

$n=1$;	$l=0$;	$m_l=0$;
$n=2$;	$l=0; 1$;	$m_l=0; \pm 1$;
$n=3$	$l=0; 1; 2$;	$m_l=0; \pm 1; \pm 2$;

s -стану відповідає одна орбіталь; p -стану – три; d – п'ять; f – сім і т. д.

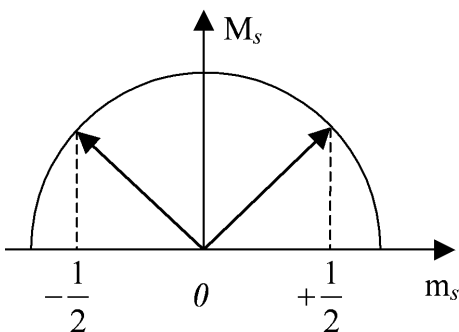


$\uparrow\uparrow$ – паралельні спіни

$\uparrow\downarrow$ – антипаралельні спіни

Орбіталі з однаковою енергією називаються виродженими, тобто p -орбіталь – трикратно, d – п'ятикратно. Загальна кількість орбіталей і підрівнів даного електрона дорівнює n^2 . Орієнтація підрівнів дозволяє пояснити спектри атома в магнітному полі, які розщеплюються.

3.6.4 Спінове квантове число



Електрони, крім відмінності хмарок, орієнтації і т. д. відрізняються ще спіном. Спрощено спіни можна подати як власне обертання електрона навколо своєї осі:

$$m_s = +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2},$$

Спінний момент:

$$M_s = \frac{h}{2\pi} m_s. \quad (3.25)$$

Тобто, число можливих станів електрона у водневоподібному атомі визначається:

$$X_{ел.} = \sum_{l=0}^{l=(n-1)} 2(2l+1) = 2n^2, \quad (3.26)$$

а число орбіталей відповідно:

$$X_{орб.} = n^2. \quad (3.27)$$

При цьому стан сукупності положень електрона у атомі, що повністю характеризується чотирма квантовими числами, називається **атомною орбіталлю**. Позначають атомну орбіталь у вигляді клітинки, енергетичної комірки □. Число орбіталей на *s*-підрівнях – одна; на *p*-підрівні – три; на *d* – п'ять; *f* – сім. Три орбіталі (p_x, p_y, p_z) перпендикулярні і направлені вздовж трьох осей координат, три *d*-орбіталі (d_{xz}, d_{yz}, d_{zy}) мають діагональне розміщення між осями, а дві інші ($d_{x^2-z^2}, d_{z^2}$) направлені вздовж осей координат.

ЛЕКЦІЯ 4. АНАЛІЗ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ ТА ТАБЛИЦІ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

4.1 Порядок заповнення електронних шарів

Заповнення електронних шарів складних атомів має певні закономірності. Електрони з однаковим значенням головного квантового числа *n* утворюють рівень або квантовий шар близьких за розміром хмарок.

Квантові шари побудовані з підшарів, що об'єднують електрони з однаковим значенням орбітального квантового числа *l*. А підрівні (підшари) складені з орбіталей, на кожній з яких може знаходитись максимум два електрони з протилежними спінами.

Для того, щоб заповнити електронну орбіталь необхідно знати два правила і два принципи.

Принцип Паулі (заборона Паулі). В атомі не може бути двох електронів, для яких однакові значення всіх чотирьох квантових чисел.

Ці електрони повинні знаходитись в різних квантових станах і відрізнятись хоча б одним квантовим числом (хоча б спіновим).

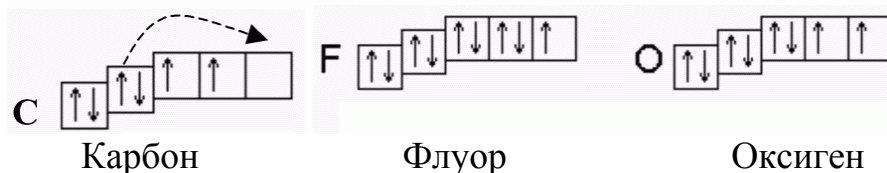
Принцип найменшої енергії. Найбільш стійкий стан атома і розміщення електронів за рівнями повинно відповідати енергії найбільшого зв'язку їх з ядрами, тобто електрони повинні мати найменшу енергію і знаходитись в якнайближчих до ядра шарах.

Послідовність заповнення знайдена з експериментальних даних і має вигляд за зростанням енергії орбіталей багатоелектронних атомів:

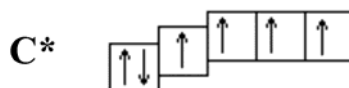
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s < 6d < 5f < 6d < 7p.$$

Порядок заповнення орбіталей даного підшару (або по квантових комірках-орбіталах) піддається **правилу Гунда: сумарне спінове число електронів даного підрівня повинно бути максимальним**, тобто електрони в межах даного підрівня розміщуються спочатку кожен в окремій квантовій комірці неспареними, а потім лише спарюються, тоді сумарний спін комірки дорівнює 0.

Розглянемо розподіл електронів по енергетичних комірках в атомі Карбону, конфігурація якого $1s^2 2s^2 2p^2$.



Атом Карбону двовалентний, але при невеликому збудженні може бути і чотиривалентний.



4.2 Правило Клечковського

(1 правило) Заповнення підшарів відбувається в послідовності збільшення суми головного і орбітального квантових чисел ($n+l$), але при кожному значенні ($n+l$) заповнення йде в напрямку збільшення n або зменшення l (для елементів 4-го і далі періодів).

Приклад: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow \dots$

Приклад: заповнення у Кальцію:

Що повинно заповнюватись першим 3d- чи 4s-підрівні?

Підрахуємо суму:

$$3d \rightarrow (n=3; l=2; \Sigma=5);$$

$$4s \rightarrow (n=4; l=0; \Sigma=4).$$

Отже, 4s-підрівень повинен заповнюватись раніше, ніж 3d-.

(2 правило) Якщо сума ($n+l$) в обох випадках однакова, тоді заповнення орбіталей відбувається послідовно в напрямку зростання головного квантового числа n , тобто у якого менше n .

Наприклад: Скандій Sc(21):

Який з підрівнів з однаковою сумою 3d-, чи 4p- повинен заповнюватись першим?

В цьому випадку спочатку заповниться 3d-, а потім 4p-. Деяку особливість при заповненні електронних шарів мають перехідні елементи: d- елементи.

При переході до кожного наступного d-елемента новий електрон з'явиться не у зовнішньому ($n = 4$), а у другому ззовні електронному шарі.

А властивості елемента визначаються, в першу чергу, зовнішніми електронами. Тому властивості d-елементів змінюються не так різко, як s- і p-елементів.

4.3 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

До відкриття періодичного закону і відповідної таблиці хімічних елементів долучалися багато видатних хіміків, зокрема: 1829р. – Дюберейнер – тріади; 1863р. – Шанкуртуа – спіраль; 1864р. – Ньюлендс – октави.

Вперше у 1864р. Лотар Мейєр запропонував і опублікував свій варіант періодичної таблиці, яка вміщувала всі відомі 57 елементів, а періодичність підтвердив кривою атомних об'ємів на основі даних про атомні об'єми. В 1869р. Д. І. Менделєєв запропонував свій варіант таблиці, яку він назвав “Періодичною”. Тому в більшості країн таблиця називається Мейєра або Мейєра-Менделєєва. Але, оскільки Менделєєв передбачив 4 нових хімічних елементи (Sc, Ga, Ge, Hf) і довгий час працював над її вдосконаленням, ми називаємо цю таблицю його іменем.

Проте формулювання Д. І. Менделєєва вже не відповідає дійсності з огляду на існування ізотопів:

“Властивості простих тіл, а також форм і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від атомних ваг елементів”.

Сучасне і вірне формулювання періодичного закону, прийняте у всьому цивілізованому світі:

Властивості елементів і їх сполук знаходяться в періодичній залежності від заряду ядра атома (або від порядкового номера елемента чи числа протонів у ядрі).

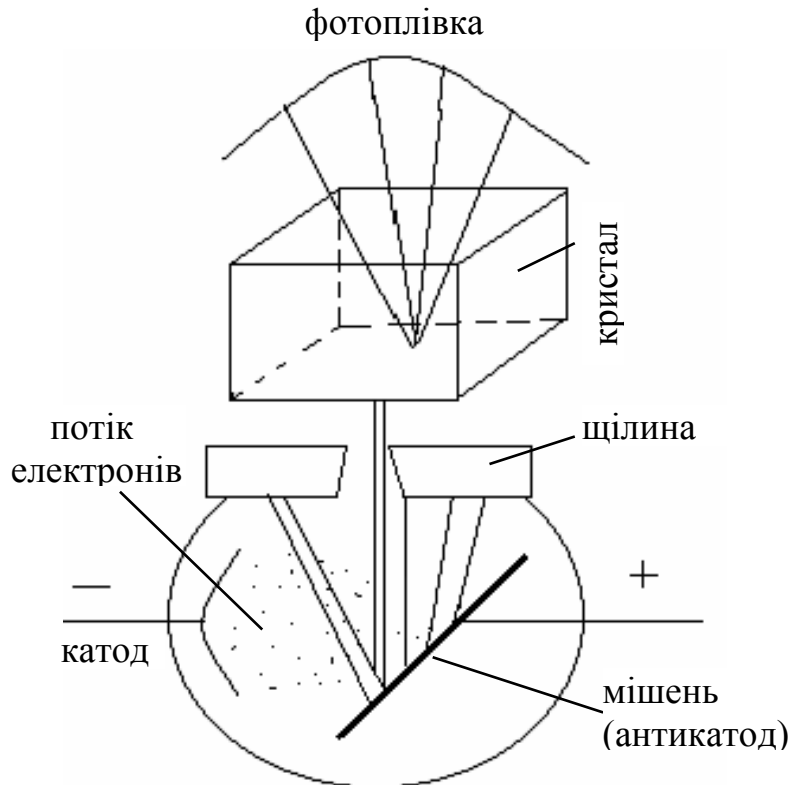
Як було наведено вище, коли мова йшла про ізотопи, що кількісна характеристика, яка визначає хімічну природу елемента – це не маса атома, як передбачав Менделєєв, а його порядковий номер Z , який дорівнює числу протонів у ядрі. Всі елементи в періодичній системі розташовуються за зростанням їх порядкового номера.

Сьогодні періодична система включає 111 хімічних елементів та декілька заново синтезованих, з яких всі трансуранові ($Z=93 - 106$), а також елементи із $Z=43$ (Tc), 61 (Pm), 85 (At) і 87 (Fr) отримані штучно.

4.4 Рентгенівські спектри елементів та закон Мозлі

Важливу константу елемента – порядковий номер можна встановити на основі рентгенівського спектра. Потужне джерело збудження (катодні промені) викликають на антикатоді рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі від $0,006$ до $20 \text{ \AA}$.

Рентгенівські промені складаються із *гальмівного* випромінювання,



яке залежить від енергії катодних променів, і **характеристичного** випромінювання, яке залежить від речовини антикатада. Перше має суцільний спектр, друге – лінійчастий. Характеристичний промінь, проходячи через кристал із пропорційним довжині хвилі параметром ґратки дифракціє і на фотопластинці отримують рентгенівський спектр, який складається із декількох серій ліній. Антикатод виготовляють з досліджуваної речовини.

В 1914р. Мозлі (англ. учений) в зв'язку з цим встановив закон: **квад-ратний корінь із хвильового числа ($1/\lambda = \bar{\nu}$) характеристичного рентгенівського спектра є лінійною функцією заряду ядра або порядкового номера елемента:**

$$\sqrt{1/\lambda} = \sqrt{\bar{\nu}} = a(Z - \sigma), \quad (4.1)$$

де a – змінний коефіцієнт для кожної лінії в спектрі, чисельно дорівнює: $1,09 \times 10^5 (1/n_o^2 - 1/n_o'^2)$; σ – стала екранування ($\sigma = 1$ для серії k, $\sigma = 7,4$ для серії l ($Z - \sigma$) – ефективний заряд ядра.

Отже, заряд ядра чисельно дорівнює порядковому номеру і він визначає електронну будову атомів та хімічні властивості елементів, а не маса (вага) атомів, як передбачав Менделєєв. З огляду на вклад вчених у розвиток і остаточне формулювання періодичного закону доцільно і справедливо цей закон назвати трьома “МММ”, віддаючи належне і першовідкривачеві **Л.Мейєру**, і **Д.Менделєєву** як удосконалювачу ПС і ПЗ, і тому, завдяки кому його, нарешті, правильно сформульовано, тобто **Г.Мозлі**.

4.5 Структура періодичної системи

Фундаментальним принципом побудови періодичної таблиці є поділ всіх хімічних елементів на **групи** і **періоди**. Кожна група, в свою чергу, поділяється на головну та побічну підгрупи.

Група – це сукупність елементів із подібними властивостями у вищих значеннях окиснювальних чисел, які дорівнюють номеру групи.

Підгрупа – це сукупність елементів, які схожі не тільки у вищих ступенях окиснення, але й загальними хімічними властивостями із початковою електронною конфігурацією. При цьому:

s- і p-елементи складають головну підгрупу,

d- і f-елементи складають побічну підгрупу.

Є вісім груп і сім періодів. 1-3 періоди називаються малими; 4-7 – великими. В першому періоді два елементи, в другому і третьому – по 8 елементів. У елементів 2-го періоду заповнюється шар з ($n=2$): спочатку 2s-орбіталь, а потім послідовно три 2p-орбіталі. У елементів 3-го періоду заповнюється шар з ($n=3$), який складається із 3s-, 3p- і 3d-орбіталей. На відміну від 2-го періоду в 3-му періоді на зовнішньому шарі вільними залишаються 3d-орбіталі.

Великі періоди 4-й і 5-й складаються із 18 елементів. У атомів елементів 4-го періоду починає заповнюватись 4s-орбіталь, а не 3d-орбіталь. Але при подальшому зростанні ефективного заряду ядра, у наступного після Кальцію елемента Скандію стан 3d стає енергетично більш вигідним, ніж 4p. Так заповнюються 10 d-елементів, які відносяться до так званих **перехідних елементів**. Коли 10 d-елементи заповнились, заповнюється і зовнішній 4p шар – 6 елементів. Отже, бачимо, що у великому періоді між s- і p-орбіталями “вклинюються” і d-орбіталі. Аналогічно 4-му періоду заповнюється і 5-ий. Шостий період містить 32 елементи і теж починається із заповнення 6s-орбіталей. Потім заповнюється передостанній шар 5d у Лантана. Потім, завдяки знову ж таки збільшенню ефективного заряду ядра у всіх наступних за ним 14 елементів, заповнюється 4f-орбіталі (це другий ззовні квантовий шар). Потім до Hg дозаповнюється 5d-шар і завершується 6p-шар. Аналогічно заповнюється 7-ий період – неповний.

Отже, **в міру зростання заряду ядра відбувається закономірне періодичне повторювання властивостей елементів**. Цікаво, що Купрум, Аурум і Аргентум, не дивлячись на те, що це d-елементи, відносяться до головної підгрупи I групи. Це тому, що на зовнішньому шарі є тільки 1 електрон, а другий із 4s-електронів “провалився” в 3d-, 4d- і 5d-підшари відповідно для Cu, Ag, Au.

4.6 Періодична зміна властивостей хімічних елементів

Хімічна природа елемента зумовлена здатністю його атома втрачати

або приймати електрони. Ті із них, які легко віддають електрони, називаються **металами**, а які приймають – **неметалами**.



Атоми металів, віддаючи електрони, перетворюються в позитивно зарядженні іони, тобто окиснюються, проявляючи в свою чергу, сильну відновну функцію.

Атоми неметалів, навпаки – є сильними окисниками:



Зміна по періодах. В одному періоді містяться елементи, атоми яких мають однакове число електронних рівнів, а число зовнішніх електронів зростає зліва – направо і одночасно зростає заряд ядра. Чим менше електронів, тим слабше вони зв'язані з ядром і краще проявляють відновні властивості. Окисники в періодах зосереджені в правій частині періодичної системи.

Зміна по групах. В одній і тій же групі знаходяться елементи, атоми яких при однаковій кількості зовнішніх (валентних) електронів відрізняються числом електронних рівнів. Відновлювальні властивості зростають зверху вниз. Окиснювальна властивість в групах р-елементів зростає знизу вверх. Чим вище і правіше розташований окиснювальний елемент, тим він активніший (F, Cl, O і т. д.). Найсильніші відновники розташовані в лівому нижньому кутку періодичної таблиці (Fr, Cs, Rb, Ra, Ba і т. д.).

4.7 Атомні та іонні радіуси

Окисно-відновна активність залежить від радіуса атома. Чим більший радіус атома, тим слабше утримуються зовнішні електрони і краще виражені відновні властивості і навпаки. Найбільші радіуси мають атоми лужних металів, які є найсильнішими відновниками. Далі в межах кожного періоду радіуси зменшуються. Радіуси атомів галогенів найменші.

Але в результаті хвильового характеру руху електрона, атом не має чітко визначених меж. Тому за радіус вільного атома можна взяти теоретично розраховане положення головного максимуму густини зовнішніх електронних хмар. При цьому f- і d-підрівні стиснуті за рахунок того, що велике число електронів сильніше притискаються до ядра.

4.8 Енергія іонізації атома (іонізаційний потенціал)

Енергією іонізації (I) називається енергія, яку необхідно затратити для того, щоб відірвати електрон від незбудженого атома. Енергія іонізації виражається в кДж/моль або еВ/атом. До речі, в останньому випадку вона дорівнює потенціалу іонізації в В.

Завершені шари мають підвищену стійкість до іонізації. Найменше значення іонізації мають s-елементи I групи (Li, Na, K), а найбільше – s- і

p-елементи VII групи. Зростання енергії іонізації від s- до p-елементів зумовлюється зростанням ефективного заряду ядра.

Із зростанням числа електронних шарів зростає так званий “ефект екранування”, який зумовлений наявністю в атомі між даним електроном і ядром інших електронів, які послаблюють дію ядра. “Ефект проникнення” електронів до ядра зумовлений тим, що згідно з квантовою механікою, електрони намагаються зайняти положення з мінімальною енергією, поближче до ядра. Тому “ефект проникнення” підвищує міцність зв’язку зовнішніх електронів з ядром. В зв’язку з цим, у елементів d(f)-сімейства енергії іонізації близькі. В підгрупах d-елементів зверху вниз енергія іонізації зростає внаслідок “ефекту проникнення”, а в підгрупах s- і p-елементів спадає внаслідок “ефекту екранування”.

4.9 Спорідненість з електроном

Спорідненістю з електроном(СЕ) називається енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома із перетворенням його в негативний іон. СЕ чисельно дорівнює енергії іонізації негативно зарядженого іона з протилежним знаком. Найбільшу СЕ мають елементи 7 групи. Найменшу СЕ мають атоми із завершеною 2s-конфігурацією (Be, Mg, Zn) 2s6p (Ne, Ar, Kr). Процес приєднання електрона супроводжується виділенням тепла.

4.10 Електронегативність

Елементи, що знаходяться в середніх групах, можуть проявляти як відновні, так і окисні властивості, тобто не виключено, що атом А відносно атома В більш електронегативний, а відносно С – менш електронегативний. Отже, чим більша електронегативність, тим краще атом притягує до себе електрони. Мірою електронегативності є арифметична сума енергії іонізації і спорідненості з електроном. Найбільш відома шкала електронегативності Полінга. За його шкалою електронегативність Фтору дорівнює 4,0 і є найбільшою. Найменшим значенням електронегативності характеризуються s-елементи I групи, а найбільшими – p-елементи 7 групи: (F – 4; O – 3,5; Cl – 3,25; Br – 2,8 і т. д.).

ЛЕКЦІЯ 5. ХІМІЧНИЙ ЗВ’ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ

Валентність – це особливість атома одного елементу приєднувати до себе визначену кількість атомів іншого або здатність його до утворення хімічних зв’язків. Вона визначається кількістю неспарених електронів, які містяться в атомі (s-p – зовнішніх, d-f – передостанніх).

Поняття валентності введено Франкландом (1852). Однак основи

вчення про хімічні зв'язки належать Косселю (1913) – іонна теорія хімічних зв'язків, Л'юїсу (1916) – електронна теорія валентності, Бутлерову (1861) – теорія будови органічних сполук тощо.

Властивим у вказаних теоріях є те, що в утворенні хімічних зв'язків беруть участь тільки зовнішні валентні електрони.

1. Хімічний зв'язок утворюється тільки в тому випадку, якщо при зближенні атомів повна енергія ($E + U$) зменшується.

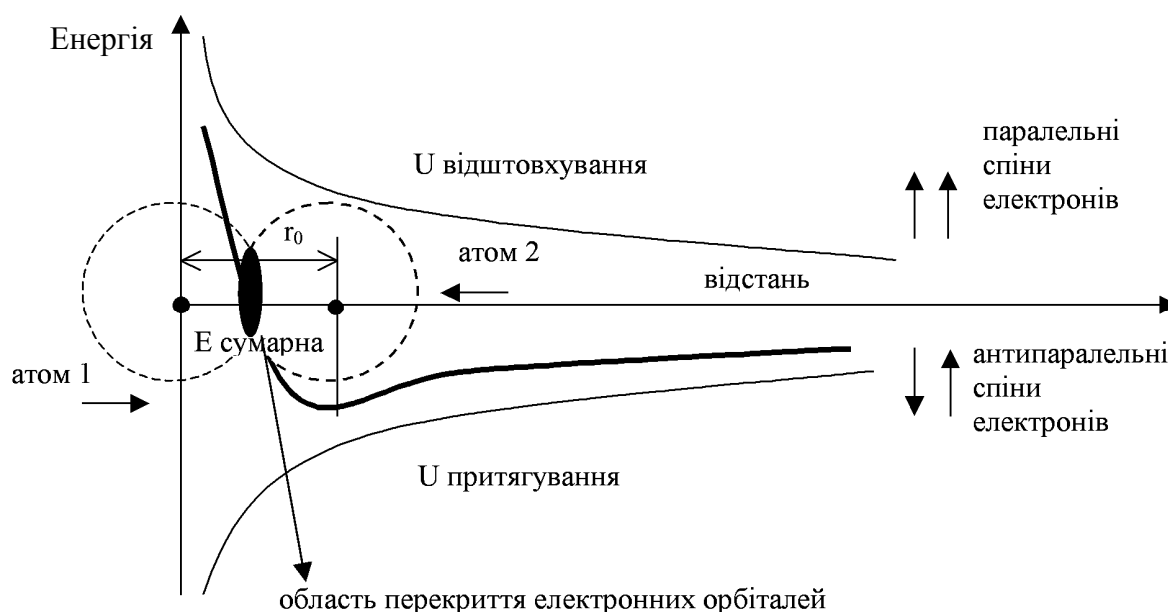
2. Хімічний зв'язок утворюється тільки в тому випадку, якщо електрон знаходиться строго між ядрами атомів, які взаємодіють.

3. Хімічний зв'язок утворюється тоді, коли спіни двох атомів, що вступають у зв'язок, є антипаралельними.

4. Хімічний зв'язок здійснюється за рахунок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів.

5.1 Енергія зв'язку і її розподіл

Найбільш стійкий стан двоатомної молекули буде такий, при якому сили притягання і відштовхування зрівноважують одна одну: він відповідає мінімуму потенціальної енергії і визначеної довжини зв'язку r_0 .



5.1.1 Енергія притягання

$$U_{\text{пр}} = -(Z_k \cdot Z_a)/r = -e^2/r, \quad (5.1)$$

де Z_k , Z_a – заряди катіону і аніону, відповідно; r – відстань між центрами взаємодіючих атомів або іонів.

5.1.2 Енергія відштовхування

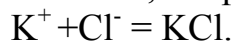
$$U_{\text{відш.}} = B \cdot \exp(-r/\rho), \quad (5.2)$$

де B , ρ – сталі відштовхування.
 Сумарна енергія взаємодії з мінімумом енергії:

$$E_{\text{сум}} = -(e^2/r)(1-(\rho/r))$$
 – формула Леннарда-Джонса (5.3)

5.2 Іонний зв'язок

Іонний зв'язок утворюється іонами елементів, які значно відрізняються за електронегативністю, наприклад:



В процесі взаємодії атом Калію втрачає один 4s-електрон, а атом Хлору його приймає в вакантну комірку p -орбіталі. Крім того, як правило, в утворенні іонного зв'язку приймають участь елементи – один із невеликим потенціалом іонізації, а другий – з високою спорідненістю з електроном. Для іонного зв'язку характерна поляризація, тобто такий взаємовплив один на одного, коли електронні оболонки іонів деформуються і довжина іонного зв'язку зменшується. Чим більший заряд іона і менший його радіус, тим більшу поляризаційну здатність має іон. Електричний момент диполя дорівнює:

$$P = q \times l = \alpha \times F \text{ (Кл} \cdot \text{м)}, \quad (5.4)$$

де F – напруженість електричного поля; α – поляризаційність; q – заряд іонів, l – відстань між центрами, P – міра полярності молекул: малополярні ($0 \div 1$); полярні ($1 \div 4,5$). Наприклад: $P_{NH_3} = 0,49 \cdot 10^{-20}$ (Кл·м), $P_{CSCl} = 3,4 \cdot 10^{-23}$ (Кл·м)

Чисто іонний зв'язок не існує. На відміну від ковалентного зв'язку іонний зв'язок не має направленості. Він “насичений”. Приклад: іонний, комплексний зв'язок, гідрати і т.д.

5.3 Ковалентний зв'язок

Хімічний зв'язок між атомами, який здійснюється за рахунок спільних електронних пар, називається ковалентним. Ковалентний зв'язок здійснюється між атомами як в молекулах, так і в кристалах. Він виникає як між однаковими атомами (H_2 , Cl_2 , кристал алмазу), так і між різними атомами (H_2O , NH_3 , SiC , $C-C$, $C-H$, $C-N$ (орган.)).

Насиченість. Зумовлена тим, що в хімічних взаємодіях беруть участь електрони тільки зовнішніх енергетичних рівнів, точніше обмежене число електронів.

Направленість. Електронні хмари атомів мають визначену просторову орієнтацію і область перекривання електронних хмар знаходиться в певному напрямку відносно взаємодіючих атомів.

Полярність зв'язку. Якщо атоми одного і того ж елементу поєднуються (H_2 , Cl_2 , $J_2 \dots$), то кожне ядро атома з однаковою силою притягує пару електронів. Такий зв'язок називається **неполярно ковалентний** (гомео-

полярний). Якщо взаємодіючі атоми характеризуються різною електронегативністю, то спільна пара електронів зміщується до ядра із більшою електронегативністю атома, наприклад: HF: F=4.0; H=2.1. Пара в цьому випадку зміщується до Фтору. Такий зв'язок називається **полярним**.

$$P_{\text{зв}} = \delta l, \quad (5.5)$$

де $P_{\text{зв}}$ – електричний момент диполя;

δ – ефективний заряд утворених полів;

l – відстань між центрами ваги позитивних і негативних зарядів.

Міцність ковалентного зв'язку. Її мірою слугує енергія розриву зв'язку. Міцність пов'язана із ступенем перекривання електронних орбіталей. Ковалентний зв'язок – найміцніший з усіх. Порядок міцності його видів:

$$\sigma > \pi > \delta \sim (200 \div 1000 \text{ кДж/моль}).$$

Кратність ковалентного зв'язку. Два атоми можуть бути пов'язані одною або двома, або більше парами електронів. Ковалентний зв'язок є **одинарним** (H_2 , Cl_2), **подвійним** (C_2H_4), **потрійним** ($\text{N}_2 \rightarrow \text{N} \equiv \text{N}$) і т. д.

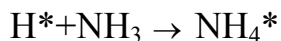
5.4 Донорно-акцепторний зв'язок

Це різновид ковалентного зв'язку. Він здійснюється за рахунок неподільної електронної пари, яка подана однією із взаємодіючих атомно-молекулярних частин на вільну орбіталь іншої. Його ще називають **семиполярним** або **дативним, координаційним**. Атом або іон, який постачає пару електронів, називається **донором**, а атом або іон, до якого ця пара електронів приєднується – **акцептором**.

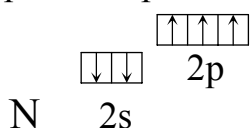
Донори (N, O, F, Cl).

Акцептори (як правило, атоми перехідних елементів із незаповненими d-підрівнями).

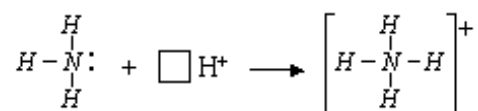
Традиційним прикладом утворення донорно-акцепторного зв'язку слугує утворення іона амонію із аміаку, який має неподільну пару $\bar{e}$, і протона, який має вільну s-орбіталь:



Атом Нітрогену в цьому випадку має на зовнішньому енергетичному рівні два спарених і три неспарених електрони.



Атомна орбіталь іону Гідрогену (протона) не містить електрона (вільна орбіталь).



Донорно-акцепторний зв'язок майже завжди полярний. Він збільшує

валентність центрального атома і відіграє велику роль в утворенні координаційних зв'язків – це найпоширеніший зв'язок. Полярна молекула аміаку (NH_3) може бути як *ліганд*, а *комплексоутворювальним* – атом перехідного металу. Ліганди в цьому випадку утворюють навколо металу *координаційну сферу*.

Наприклад: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, де $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – внутрішньокоординаційна сфера; SO_4^{2-} – зовнішня група (сульфат-іон).

Число донорних атомів (N), пов'язаних з іоном металу, називається *координаційним числом*.

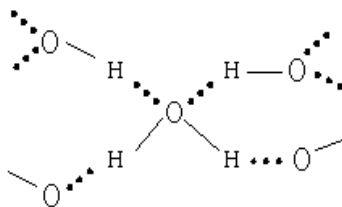
5.5 Водневий зв'язок

Важливою особливістю *водневого зв'язку* є те, що дійсну участь в ньому бере атом водню, який вже зв'язаний ковалентно із електронегативним атомом. При цьому частина молекули “водень-електронегативний атом” виступає своєрідним донором атома водню другої молекули.

Водневий зв'язок позначається точками: $\text{A} - \text{H} \cdots \text{B}$.

Цей вид зв'язку існує у воді, спирті, карбонових кислотах і т. д., а внутрішньомолекулярний водневий зв'язок – у ароматичних органічних сполуках.

Водневому зв'язку властиві направленість і насиченість. Він має лінійну структуру.



Водневий зв'язок можна розглядати як проміжний зв'язок міжмолекулярної взаємодії за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і іонної. Енергія водневого зв'язку $10 \div 40$ кДж/моль. Природа водневого зв'язку остаточно невідома. У воді енергія водневого зв'язку 21,51 кДж/моль. В HF – 113 кДж/моль. Важливу роль водневий зв'язок відіграє в процесах кристалізації і розчиненні речовин, які утворюють кристалогідрати і т. п.

5.6 Теорія методу валентних зв'язків

Як було вказано вище, *валентність* – це особливість атома одного елемента приєднувати до себе певну кількість атомів іншого або здатність його до утворення хімічних зв'язків. Вперше наукове обґрунтування цього методу дали Гейтлер і Лондон. Вони знайшли приблизний розв'язок рівняння Шредінгера для молекули водню. Ці автори молекулярну функцію Гідрогену H_2 побудували із атомних 1s-орбіталей кожного атома. Тоді молекулярну хвильову функцію можна подати так:

$$\Psi_{\text{мол}}^* = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1), \quad (5.6)$$

де Ψ_a, Ψ_b – власні функції електронів ізольованих атомів На і Нв ;

(1) і (2) є символами просторових координат 1-го і 2-го електронів, точніше імовірність того, що електрон (1) знаходиться біля ядра На, а електрон (2) – біля ядра Нв і навпаки. Підставивши цю функцію в рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (5.7)$$

можна отримати вираз для повної енергії системи:

$$E = \Psi_{\text{мол}}^* \hat{H}\Psi / \Psi^2 = \int \Psi_{\text{мол}}^* \hat{H}\Psi dV / \int \Psi_{\text{мол}}^2 dV. \quad (5.8)$$

Розв'язавши цю рівність, отримаємо:

$$E = (K \pm O) / (1 \pm P), \quad (5.9)$$

де K – **кулонівський інтеграл** – характеризує електростатичну взаємодію заряджених частин системи (відштовхування, наближення електронів, ядер).

$$K = \iint U \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) dv_1 dv_2; \quad (5.10)$$

O – **обмінний інтеграл**, який характеризує енергію хімічного зв'язку:

$$O = \iint U \Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) dv_1 dv_2; \quad (5.11)$$

P – **інтеграл перекривання**, визначає ступінь перекривання хвильових функцій атомів Гідрогену і змінюється від нуля при $H+H=\infty$ до 1 при $H-H=0$.

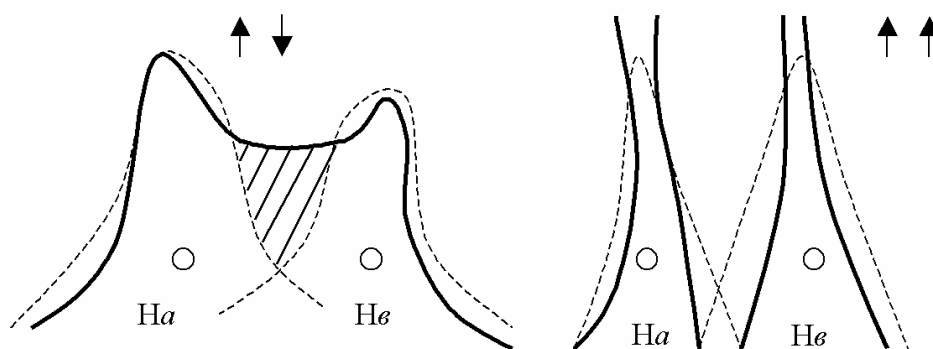
$$P = \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) dv = \int \Psi_a(2) \Psi_b(1) dv \quad (5.12)$$

При цьому знак “+” для симетричного (антипаралельного спіну) і “–” для антисиметричного (коли спіни паралельні).

Коли хмари перекриваються, це відповідає утворенню хімічного зв'язку. Спіни електронів в цьому випадку антипаралельні. Якщо електронна густина зменшується, то і зв'язок не утворюється.

Висновки із цієї теорії

1. Рівняння Шредінгера справедливе не тільки для атомів, але й для молекул; енергія зв'язку розраховується за допомогою інтегралів K, O, P на основі хвильової функції і рівняння Шредінгера.



2. Хімічний зв'язок має електричну природу, оскільки розглядається енергія електростатичної взаємодії.

3. Хімічний зв'язок зумовлюється парою електронів, які стали спільними для двох ядер.

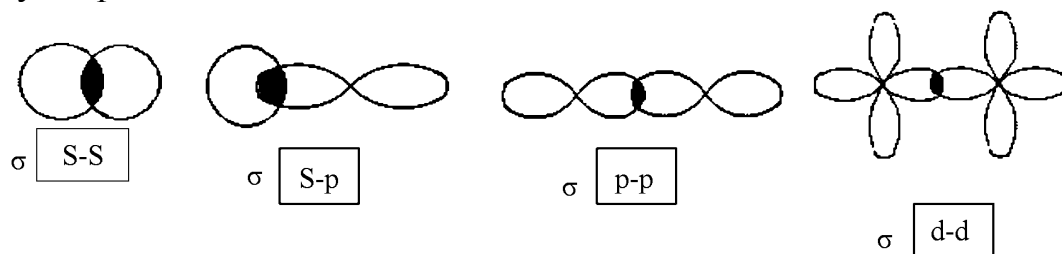
4. Зв'язок утворюється, коли спіни антипаралельні.

5. Умовою хвильової функції є скінченність, неперервність і однозначність. Вона перетворюється в нуль на нескінченно великій відстані від молекули і залежить від заряду ядра і координат електронів.

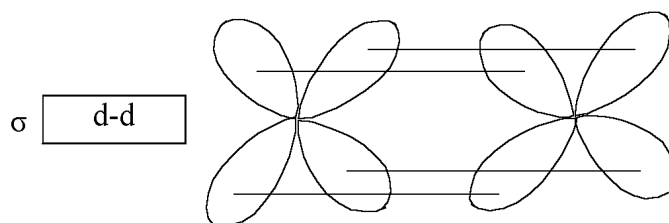
5.7 Гібридизація атомних орбіталей

В залежності від напрямку перекривання атомних орбіталей розрізняють σ -, δ -, π -зв'язки.

σ -зв'язок виникає при перекриванні атомних орбіталей вздовж осі, яка з'єднує ядра взаємодіючих атомів.

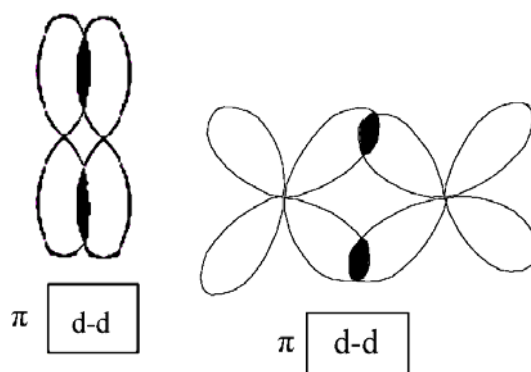


δ -зв'язок виникає при перекриванні двох d-орбіталей розміщених в паралельних площинах.



π -зв'язок виникає при перекриванні орбіталей по обидва боки осі яка з'єднує ядра атомів.

Всі ці три зв'язки можуть накладатися один на одного, утворюючи подвійні і потрійні зв'язки.



Згідно з теорією гібридизації при утворенні молекул відбуваються зміни форми і енергії атомних орбіталей, внаслідок чого **замість неповноцінних утворюються повноцінні гібридні орбіталі, тобто проходить гібридизація** (змішування атомних орбіталей). Гібридизація призводить до зміцнення зв'язків, підвищення стійкості молекули, пониження енергії системи.

ЛЕКЦІЯ 6. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка – це фізико-хімічна наука, яка вивчає:

- переходи енергій з однієї форми в іншу, від однієї системи в іншу;
- енергетичні ефекти, які супроводжують фізико-хімічні процеси та залежність їх від умов перебігу процесів;
- можливість, напрямок та межі самостійного перебігу цих процесів.

6.1. Основні поняття термодинаміки

Системою називають тіло чи групу тіл, які знаходяться у взаємодії і уявно відокремлених від зовнішнього середовища.

Гомогенна – це така система, що має однакові по всьому об'єму термодинамічні властивості і всередині якої немає поверхні поділу. Якщо такі є, то це гетерогенна система.

Ізольованою системою називають таку, яка не має можливості обміну речовинами чи енергією з зовнішнім середовищем і має постійний об'єм. Процеси які проходять в такій системі, називають **адіабатними (адіабатичними)**. Процеси, які проходять при постійному тиску, називають **ізобарними**, при $V=\text{const}$ – **ізохорними**, а при $T=\text{const}$ – **ізотермічними**.

Термодинамічні функції – це такі, значення яких залежить лише від стану системи, тобто тільки від початкового та кінцевого стану системи і не залежать від шляху перебігу, наприклад:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

При цьому тепло і робота не є функціями стану системи.

Зворотний термодинамічний процес – це такий, який допускає мо-

жливність повернення системи в початковий стан без яких-небудь змін в зовнішньому середовищі. В протилежному випадку – процес є **незворотним**.

Внутрішня енергія – це термодинамічна функція стану системи, яка характеризує загальний запас енергій системи, включаючи енергію поступального та обертального руху молекул, енергію коливання атомів, енергію обертання електронів, але без врахування кінетичної енергії тіла в цілому і його потенціального положення в цілому. Абсолютну величину U поки що виміряти не вдалося, але завжди можна виміряти ΔU .

Ентальпія – термодинамічна функція стану системи, яка визначає її тепловміст.

$$H=U+pV, \quad (6.1)$$

де p – тиск, V – об'єм системи.

Різниця ентальпій при переході системи із одного стану в інший є **тепловий ефект** (ΔH).

Процеси, при яких виділяється тепло, називають **екзотермічними**, а коли поглинається – **ендотермічними**.

В термодинаміці прийнято рахувати додатну теплоту, яка поглинається, і від'ємну, яка виділяється системою.

Теплота – спосіб (форма) зміни внутрішньої енергії без виконання роботи.

Робота – це форма передавання енергії від системи, яка здійснює роботу, до системи, над якою виконується робота.

Енергія – міра неупорядкованості і хаотичності системи, міра руху частинок.

6.2. Перший закон термодинаміки

Він є наслідком закону збереження енергії.

В будь-якій ізольованій системі загальний запас енергій зберігається сталим.

Або в будь-якому процесі підведене тепло до системи витрачається на зміну внутрішньої енергії і виконання роботи цією системою проти дії зовнішніх сил. При цьому математична інтерпретація його така:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (6.2)$$

В багатьох процесах робота виконується тільки проти зовнішнього тиску, тобто для ізобарного процесу:

$$\delta Q = dU + p dV, \quad (6.3)$$

де $dV = V_2 - V_1$ – зміна об'єму системи, p – тиск (стала величина для ізобарного процесу). Тоді вираз 6.3 можна переписати так:

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6.4)$$

Звідси:

$$\delta Q = \Delta H. \quad (6.5)$$

Якщо незмінний об'єм (реакція проходить в автоклаві), тобто процес ізохоричний ($dV=0$, то $V = \text{const}$), тоді

$$\delta Q = dU, \quad (6.6)$$

тобто все підведене тепло йде тільки на зміну внутрішньої енергії.

6.3. Закон Гесса

Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху її проходження, а залежить лише від природи вхідних речовин та продуктів реакції. При цьому тепловий ефект – це тепло, яке або підведене до системи в процесі, або те, що виділилось в навколишнє середовище.

В першому випадку $Q > 0$, у другому $Q < 0$.

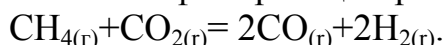
Із закону Гесса випливає, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між теплотою всіх речовин, вказаних в правій частині рівняння, і теплотою утворення всіх речовин, вказаних в лівій частині рівняння, піднесених до степенів їх стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_{\text{утв}}^0 = -\Delta H_{\text{згор}}^0$$

$$\Delta H_{\text{утв}} = \sum(n \Delta H_{\text{утв}}^0)_{\text{кін.}} - \sum(n \Delta H_{\text{утв}}^0)_{\text{поч.}}, \quad (6.7)$$

$$\Delta H_{\text{згор}} = \sum(n \Delta H_{\text{утв}}^0)_{\text{поч.}} - \sum(n \Delta H_{\text{утв}}^0)_{\text{кін.}} \quad (6.8)$$

Приклад. Визначити тепловий ефект реакції при стандартних умовах:



Розв'язок. Із таблиць стандартних ентальпій утворення простих речовин знаходимо:

$$\Delta H^0 = 2 \cdot \Delta H_{\text{утв}(\text{CO})}^0 + 2 \cdot \Delta H_{\text{утв}(\text{H}_2)}^0 - 2 \cdot \Delta H_{\text{утв}(\text{CH}_4)}^0 -$$

$$2 \cdot \Delta H_{\text{утв}(\text{CO}_2)}^0 = 247 \text{ кДж/моль}.$$

При цьому **ентальпією (теплотою) утворення хімічних речовин ΔH** називають зміну ентальпії в процесі отримання моля цієї сполуки із простих речовин, стійких при даній температурі.

В таблицях наведені значення стандартних ентальпій утворення, тобто при $p=101\text{кПа}$ і $T=298,16\text{К}$. Позначаються як ΔH_{298}^0 . При цьому ентальпії деяких простих речовин прийняті за нуль. Це для тих, у яких агрегатні стани і модифікації стійкі при стандартних умовах. Наприклад: метали, графіт, газ. Як бачимо, ентальпія утворення – це ступінь термодинамічної стійкості, надійності, кількісне збільшення енергетичних властивостей речовини. При збільшенні температури зростає і ентальпія. Ця залежність була вивчена Кірхгоффом:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - T_{298}), \quad (6.9)$$

де ΔH_{298}^0 – стандартний тепловий ефект при $T=298\text{К}$,

ΔH_T^0 – стандартний тепловий ефект при T .

Аналогічно:

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \Delta C_V \cdot (T - T_{298}),$$

де ΔC_p – різниця молярних ізобарних теплоємностей всіх продуктів реакцій. Якщо $\Delta C_p = \text{const}$ – в невеликому проміжку температур.

При цьому:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots - \text{рівняння Тьомкіна-Шварцмана} \quad (6.10)$$

де $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2 \dots$ – коефіцієнти, що є у відповідних термодинамічних довідниках для даних речовин.

Молярна теплоємність – це кількість тепла, яке необхідно надати тілу кількістю 1 моль, щоб температура його збільшувалась на 1°C .

При цьому: $\Delta C_p = \sum (nC_p)_{\text{кін}} - \sum (nC_p)_{\text{поч.}}$

6.4. Другий закон термодинаміки

Він визначає, які процеси можуть проходити самовільно при даних умовах, яка межа самовільного процесу, який стан рівноваги. Він носить статистичний характер, тому застосовуватись може лише до систем із великого числа частинок, тобто таких, поведінка яких може бути виражена законами статистики та теорії ймовірностей.

В будь-якому самовільному процесі може виконуватись корисна робота, наприклад: падаюча на турбіну вода обертає її. Проте самовільний процес не може самовільно протікати і в зворотному напрямку (наприклад: тепло не може самовільно переходити від більш холодного тіла до більш гарячого). **Критерій самовільного протікання процесу в ізольованій системі і визначає II-й закон термодинаміки.**

Ентропія. Це термодинамічна функція стану системи, яка є **мірою неупорядкованості системи**. Ця система характеризується визначенням **макростаном**. Вона відповідає великій кількості складових її **мікростанів** частинок, які мають миттєві координати (X_i, Y_i, Z_i) і швидкості переміщення по всіх трьох напрямках (V_{xi}, V_{yi}, V_{zi}).

Число мікростанів, за допомогою яких здійснюються дані макростани, називають **термодинамічною ймовірністю** стану системи і позначають W . Мікростанів в системі дуже багато, тому використовують не W , а $\ln W$. Тоді

$$S = k \ln W = \frac{R}{N_A} \ln W = \frac{R}{N_A} \ln \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N}{(1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N_1)(1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N_2)} \quad (6.11)$$

При цьому, якщо в системі N_1 частинок одного виду і N_2 – іншого, то N – загальне число частинок.

Із формули (6.11) видно, що **ентропія** – термодинамічна функція стану системи, яка **залежить від кількості речовини** (його маси) і дорівнює числу різних можливих перестановок в системі. В зв'язку з цим, II-й закон термодинаміки і встановлює, що самовільно можуть здійснюватись процеси тільки при переході із менш ймовірного в більш ймовірний стан.

Приклад 1. В двох розділених перегородкою посудинах знаходяться два різних газу. Якщо зняти перегородку, то самовільно відбувається дифузія, в результаті якої газу змішуються і ентропія системи зростає. Легко зрозуміти, що зворотний процес самовільно проходити не може, тобто він малоймовірний.

Приклад 2. 1 моль (18 г) H_2O при кімнатній температурі. При зниженні температури до 0°C вода замерзає і молекули H_2O закріплюються в вузлах ґратки льоду. Термодинамічна ймовірність цієї системи знижується. З цього випливає, що зменшується і ентропія системи. При підвищенні температури – навпаки.

Іншими словами **ентропія є ще і функцією температури T :**

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.12)$$

де $dS = \frac{Q}{T}$ – для зворотних процесів; $dS > \frac{Q}{T}$ – для незворотних процесів.

Зміна ентропії при будь-якій зміні стану системи дорівнює відношенню зміни надходження теплової енергії в систему (для зворотних процесів) до абсолютної температури. Але оскільки самовільні процеси незворотні, то такі процеси в ізольованій системі проходять із збільшенням ентропії системи:

$$dS > 0. \quad (6.13)$$

Процес протікає самовільно до тих пір, поки система не перейде в рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимального для даних умов значення, тобто $S = \text{const}$ і:

$$\left. \begin{aligned} dS &= 0 \\ d^2S &< 0 \end{aligned} \right\}. \quad (6.14)$$

При цьому зміна ентропії також, як і будь-якої термодинамічної функції, залежить від початкового і кінцевого стану і не залежить від шляху проходження.

Формулювання II закону термодинаміки:

1. Тепло не може переходити само по собі (самовільно) від більш холодного тіла до більш гарячого (теплого).

2. Неможливий процес, єдиним результатом якого було б перетворення тепла в роботу.

3. Найбільший коефіцієнт корисної дії теплової машини не залежить від природи і виду речовини, а тільки від температур тепловіддавача і теплоприймача:

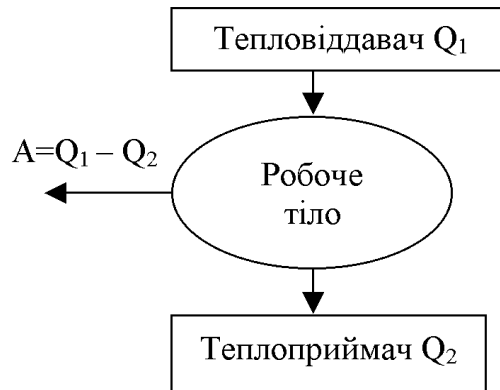
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}, \quad (6.15)$$

де Q_1, T_1 – тепло і температура, які розповсюджуються від тепловіддавача;

Q_2, T_2 – відповідно для теплоприймача;

$A = Q_1 - Q_2$ – робота теплової машини.

Схема переходу тепла в роботу:



4. В ізольованих системах самовільно проходять тільки ті процеси, які супроводжуються збільшенням ентропії системи ($dS > 0$) чи переходом внутрішньої енергії, чи ентальпії в інші види енергії.

6.5. Третій закон термодинаміки

Формулювання III закону термодинаміки (теплова теорема Нернста, 1906; постулат Планка, 1910): При абсолютному нулі ентропія правильно утвореного (побудованого) кристалу будь-якої простої речовини в чистому стані дорівнює нулю, а у всіх інших випадках – більше нуля:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (6.16)$$

Цей закон також має статистичний характер. В наш час досягнута $T = 0,00001\text{K}$ за допомогою спеціальних солей в магнітному полі. Розмагнічуючись, вони охолоджуються до такої низької температури.

Ентропія є мірою і оцінкою інформативності в автоматичі, радіoeлектроніці тощо.

Інформація – це властивість матерії, складова характеристика цієї матерії і визначається як нові відомості про навколишній світ, які змінюють початкову невизначеність наших знань. Інформація визначається через логарифмічну міру як і ентропія:

$$I = S_1 - S_2, \quad (6.17)$$

де S_1 – вихідна (апріорна) невизначеність знань;

S_2 – кінцева (апостеріорна) невизначеність після результату вимірювання.

При цьому за К. Шенноном (1948) вихідна невизначеність описується виразом:

$$S(x) = - \sum_{i=1}^n p(x_i) \log_a p(x_i), \quad (6.18)$$

де $p(x_i)$ – апріорні ймовірності можливих наслідків досліду. Нормується

виразом $\sum_{i=1}^n p(x_i) = 1$.

При цьому зі збільшенням достовірної і об'єктивної інформації ентропія зменшується.

6.6 Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Характеристичними називають такі функції стану, за допомогою яких у явній формі можуть бути виражені термодинамічні властивості системи.

В термодинаміці використовуються п'ять характеристичних функцій:

1. Енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) G ;
2. Енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал) F ;
3. Внутрішня енергія U ;
4. Ентальпія H ;
5. Ентропія S .

Перші чотири називають термодинамічними потенціалами.

При цьому: $G = f(p, T)$; $F = f(V, T)$; $U = f(V, S)$; $H = f(p, S)$.

На основі виразів I і II законів термодинаміки маємо:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ та } \delta Q = dU + \delta A. \quad (6.19)$$

Ділимо другий вираз на T , отримуємо:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS = \frac{dU + \delta A}{T} \quad (6.20)$$

$$\text{або } dU \leq TdS - \delta A = TdS - pdV \quad (6.21)$$

При цьому згадаймо вираз для ентальпії: $H = U + pV$.

Підставивши його у вираз (6.21), отримаємо:

$$dH = TdS \quad (6.22)$$

чи $dH - TdS \leq 0$ – критерій рівноваги.

Причому dH – ентальпійний фактор, який відповідає за порядок, стійкість системи, то TdS – невпорядкованість системи. Якщо це невірноважений процес, тоді замість 0 буде або від'ємна, або додатна величина. Цю величину $dH - TdS = dG$ називають **енергією Гіббса** (ізобарно-ізотермічний потенціал), яка є **характеристичною функцією** і визначає напрямок і межу самовільного протікання процесу в системі при $p, T = \text{const}$ (звідси ізобарно-ізотермічний потенціал).

З врахуванням (6.22) запишемо:

$$dG = dU - TdS + pdV \quad (6.23)$$

$$\text{або } dG = dF + pdV, \quad (6.24)$$

де $dF = dU - TdS$ – енергія Гельмгольца при $V, T = \text{const}$ (ізохорно-ізотермічний потенціал). Як бачимо, G відноситься до F , як H до U . Далі підставивши значення тепла Q із I закону в II, отримаємо:

$$dS \geq \frac{dU + \delta A}{T}, \quad (6.25)$$

$$\text{звідки} \quad \delta A \leq TdS - dU \quad (6.26)$$

При цьому, як і раніше, знак “<” відноситься до незворотного процесу (самовільного) і тому це рівняння визначає максимальну роботу $A_{\max}$ системи при $V, T = \text{const}$ або з врахуванням (6.24):

$$A_{\max} = -dF.$$

І аналогічно, якщо

$$dF = dG - pdV. \quad (6.27)$$

$$dG = dF + pdV;$$

$$-dG = A_{\max} - pdV = A'_{\max}. \quad (6.28)$$

Для ізобарно-ізотермічного процесу ($p, T = \text{const}$) максимально корисна робота дорівнює максимальній роботі за винятком роботи проти зовнішнього тиску

$$A_{\max}^1 = A_{\max} - pdV, \quad (6.29)$$

$$\text{тобто} \quad A_{\max}^1 = -dG. \quad (6.30)$$

Візьмемо повні диференціали функцій G та F :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp, \quad (6.31)$$

тобто перед цим потрібно було продиференціювати за всіма термодинамічними властивостями:

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$

і врахувати, що $dG = dH - TdS$.

Те ж і для енергій Гельмгольца з врахуванням (6.24):

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (6.32)$$

тобто продиференціювати $F = U - TS$.

Підставивши в вираз 6.31 і 6.32 вираз (6.21), отримаємо:

$$dF \leq -SdT - pdV, \quad (6.33)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (6.34)$$

Тут “=” відноситься до рівноваги і зворотних процесів, а “<” – до незворотних, тобто самовільних процесів. З цих виразів видно, що для $dV = 0$ і $dT = 0$

$$dF \leq 0 \text{ – ізохорно-ізотермічний процес,} \quad (6.35)$$

а для $dp = 0$ і $dT = 0$

$$dG < 0 \text{ – ізобарно-ізотермічний процес.} \quad (6.36)$$

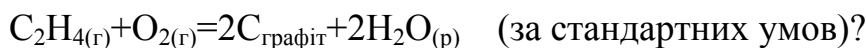
З останніх виразів видно, що в таких системах можуть проходити самовільно тільки такі процеси, які супроводжуються зменшенням відповідних енергій. При цьому умовою рівноваги і межею їхнього проходження є досягнення деякого мінімального значення функції F і G , тобто

$$\left. \begin{matrix} dF = 0 \\ dF > 0 \end{matrix} \right\} \quad \text{і} \quad \left. \begin{matrix} dG = 0 \\ dG > 0 \end{matrix} \right\}. \quad (6.37)$$

При $dF \geq 0$ і $dG \geq 0$ самовільно процеси проходити не можуть, тобто в принципі вони можуть проходити лише тоді, коли зовні додається енергія

або робота.

Приклад. Чи можливий самовільний процес:



Розв'язок. Розрахуємо $\Delta G_{\text{xp.}}^0$ користуючись таблицями:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{xp.}}^0 &= \sum n_i \Delta G_{\text{вих.}}^0 - \sum n_i \Delta G_{\text{вх.}}^0 = 2\Delta G_{\text{утв}(\text{C})}^0 + 2\Delta G_{\text{утв}(\text{H}_2\text{O})}^0 - \\ &\quad - \Delta G_{\text{утв}(\text{C}_2\text{H}_4)}^0 - G_{\text{утв}(\text{O}_2)}^0 = -506,3 \text{ кДж / моль.} \end{aligned}$$

Оскільки $\Delta G_{\text{xp.}}^0 < 0$, то пряма реакція може проходити самовільно.

При цьому з врахуванням рівнянь 6.33, 6.34 отримаємо

$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta T} \right)_P = -S \text{ і т.д.} \quad (6.38)$$

Отже, якщо $\Delta G < 0$ – самовільний процес можливий;

$\Delta G > 0$ – самовільний процес неможливий;

$\Delta G = 0$ – стан рівноваги.

6.7. Хімічний потенціал

До цього часу ми розглядали системи, для яких число молей речовини залишалось сталим. Однак відомо, що основною ознакою хімічних процесів є зміна не тільки стану системи, але і якісного і кількісного складу. Зміни числа молей в ході хімічного процесу характеризуються визначеною рушійною силою чи потенціалом, що називається **хімічний потенціал**. Подібно тому як температура – рушійна сила при теплопередаванні, так і хімічний потенціал – рушійна сила при переході маси. Він введений Гіббсом у 1875 році і позначається через μ .

Фактором інтенсивності (Т, Р, С) хімічної роботи слугує хімічний потенціал (μ), а фактором екстенсивності (с, m) – число молей (n). Іншими словами, робота хімічних реакцій (їх рушійна сила) і фазових переходів – це добуток фактора інтенсивності на фактор ємності, тобто в диференціальній формі

$$\sum \mu_i dn_i. \quad (6.39)$$

В зв'язку з цим, вирази(6.3) і (6.34) можна переписати:

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \end{aligned} \right\} \quad (6.40)$$

Термодинамічний вид хімічного потенціалу можна знайти на основі властивостей повного диференціала dG з врахуванням числа молей:

$$G = f(p, T, n_1, n_2 \cdots n_i) \quad (6.41)$$

Тоді повний диференціал цієї функції дорівнює сумі множин власних похідних за кожною змінною величиною при сталості всіх інших на повний диференціал цієї змінної величини:

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{dG}{dp} \right)_{T, n_i} dp + \sum \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i, \quad (6.42)$$

де n_i – число молей всіх речовин;

n_j – сталість всіх інших молей, крім i -го.

Із рівнянь 6.40 і 6.42 випливає, що

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i^0 + RT \ln C, \quad (6.43)$$

де C – молярна концентрація розчину.

Аналогічно розраховуються μ_i для інших потенціалів (U, H, F).

Отже, **хімічний потенціал** даної речовини дорівнює частинній похідній від будь-якого термодинамічного потенціалу даної фази за числом молей даної речовини при умовах сталості числа молей всіх інших речовин. Відомо, що умовно рівноваги відповідають $dG=0$, а значить і $\sum \mu_i dn_i = 0$ і самовільний процес також характеризується нерівністю:

$$\sum \mu_i dn_i < 0. \quad (6.44)$$

В загальному випадку, для багатокомпонентної фази (системи), можна записати:

$$G = \sum \mu_i n_i, \quad (6.45)$$

а повний диференціал $dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i = 0$.

В цьому рівнянні, якщо перший член дорівнює нулю для стану рівноваги, то інший член також дорівнює нулю. Для двокомпонентної системи можна переписати: $G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \rightarrow \mu_1 n_1 = -\mu_2 n_2$, тоді повний диференціал дасть:

$$dG = n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (6.46)$$

Звідки з врахуванням (6.44) видно, що:

$$\left. \begin{aligned} n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 &= 0 \\ \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (6.47)$$

Оскільки і $\mu_1 dn_1$ і $\mu_2 dn_2 = 0$, то

$$n_1 d\mu_1 = -n_2 d\mu_2, \quad (6.48)$$

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \quad (6.49)$$

чи $\mu_1 = \mu_2$ – це **критерій фазової рівноваги або рівняння Гіббса-Дюгема**.

Із них видно, що незалежно від числа компонентів і числа фаз в гетерогенних системах хімічний потенціал будь-якого компонента в стані рівноваги може бути однаковим у всіх фазах системи чи

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma \cdots \mu_i^\Phi, \quad (6.50)$$

де α, β, γ – фази системи (Φ).

6.8. Фазові рівноваги. Правило фаз Гіббса

В гетерогенних системах за відсутності хімічної взаємодії між компонентами можливі тільки фазові переходи. Приклад: лід – вода – пара.

Рівноваги в гетерогенних системах називаються **фазовими рівновагами**. Вони встановлюються на межі фаз і характеризуються тим, що $\Delta G=0$.

Фаза (Φ) – однорідна за складом і термодинамічними властивостями частина системи, відділена від інших частин межею поділу. Наприклад, насичений розчин солі (три фази: твердий, рідкий і пара).

Компонент (K) – складова частина системи (фази), яка може існувати окремо.

Наприклад: в системі “лід – вода – пара” один компонент – вода. Для визначення числа K є умова, що число компонентів дорівнює числу речовин, які складають систему. Це для систем, в яких не проходять реакції. А для тих, в яких реакції відбуваються, число K дорівнює числу складових речовин мінус число реакцій між ними.

Приклад: $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ Тут беруть всього два будь-яких компоненти тому, що третій можна отримати з їх допомогою. Отже, **незалежний компонент** – це найменше число складових, із яких може бути утворена система.

Приклад: лід – вода – пара. Незалежним компонентом є вода.

Ступінь свободи (S, C) – це число змінних, тобто параметрів, які можна змінювати (P, T, C), не змінюючи числа фаз.

Наприклад: система $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пара})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{рідина})}$ складається із двох фаз. В цій системі можна змінювати T і P (до деяких меж), не змінюючи числа фаз.

Між K, C , і Φ існує зв'язок, який встановив Гіббс. Він називається **правилом фаз**: число ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи дорівнює кількості незалежних компонентів плюс n – зовнішніх факторів мінус число фаз:

$$C = K + n - \Phi. \quad (6.51)$$

В зв'язку з цим існують:

- одно-, дво- і т.д. фазні системи;
- одно-, дво- і більше компонентні системи;
- інваріантні, одно-, дво-, ... варіантні системи за числом ступенів свободи.

Приклад: Однокомпонентна, трифазна система “лід – вода – пара” в рівновазі. Її можна описати за допомогою діаграми стану, яка виражає залежність стану системи від зовнішніх умов і від складу системи. Фазові діаграми будуються з даних дослідів і широко використовуються для вивчення різних систем.

ЛЕКЦІЯ 7. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

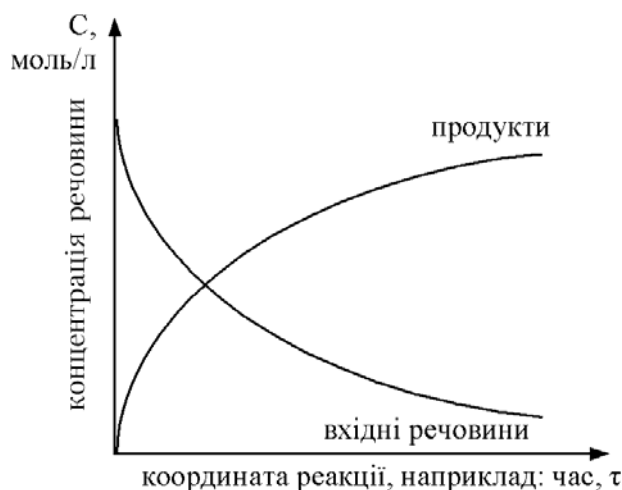
7.1 Основні поняття

Як бачимо, термодинамічний підхід розглядає тільки початковий та кінцевий стан системи, не розкриваючи механізму процесу та швидкості, з якою система досягає стану рівноваги.

Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, який вивчає швидкість, молекулярний механізм хімічної реакції та фактори, які впливають на неї, тобто кінетичний метод відображає також якісну та кількісну сторону проходження хімічних процесів з часом.

Швидкістю хімічної реакції v називається зміна кількості реагуючої речовини за одиницю часу в одиниці реакційного простору. Вона виражається в моль/л·с.

Швидкість – величина завжди додатна. Однак, в одних випадках вона може зростати, а в більшості випадках зменшується з часом. З часом концентрації початкових речовин зменшуються, а продуктів зростають.



Середня швидкість – це кінцева зміна концентрації $\Delta C = C_2 - C_1$, яка відноситься до певного проміжку часу $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\bar{V} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (7.1)$$

Якщо відносити зміну концентрації до нескінченно малого часу, коли $\Delta t \rightarrow 0$, то це **істинна швидкість** (похідна концентрації за часом):

$$V = \pm \frac{dC}{dt} \quad (7.2)$$

Швидкість залежить від температури, концентрації, тиску та каталізатора. При підвищенні впливу цих факторів, як правило, зростає швидкість реакції.

Наприклад, **правило Вант-Гоффа**: при зростанні температури на кожні 10 градусів, швидкість зростає в 2÷4 рази:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (7.3)$$

де коефіцієнт γ показує, в скільки разів зростає швидкість реакції при збільшенні температури на 10 К.

7.2 Закон діючих мас. Гомогенні реакції

При сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин, взятих в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції.

Для реакції (прямої): $aA + bB \rightarrow mM + nN$

$$V = k C_A^a \cdot C_B^b, \quad (7.4)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який є **константою швидкості хімічної реакції**. Вона при $C_A = C_B = 1$ моль/л чисельно дорівнює швидкості та залежить від температури, присутності каталізатора, але не залежить від концентрації речовин. Закон справедливий не для всього процесу в цілому, а для окремих його стадій.

Гетерогенні реакції проходять на межі поділу фаз і середня швидкість гетерогенної реакції визначається зміною поверхневої концентрації речовини за одиницю часу:

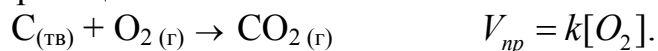
$$V = \pm \frac{dn_A}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}, \quad (7.5)$$

де $\Delta n_A \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right)$ – зміна кількості молей речовини А за відрізок часу $\Delta \tau$;

S – площа поверхні поділу фаз.

Для гетерогенних реакцій концентрація речовин в твердій фазі до рівняння швидкості реакції не вноситься.

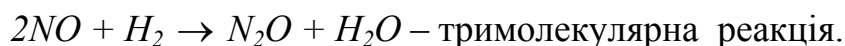
Наприклад для реакції:



Молекулярність реакції визначається числом молекул, одночасною взаємодією яких здійснюється елементарний акт хімічного перетворення. Є мономолекулярні, бімолекулярні реакції і т.п. Одночасне зіткнення трьох молекул є малоймовірним.

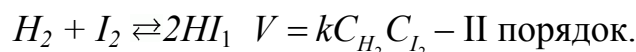
Наприклад: $I_2 \rightarrow 2I$ – одно-(мономолекулярна) реакція;

$2HI \rightarrow H_2 + I_2$, $C + O_2 \rightarrow CO_2$ – ди-(бімолекулярні) реакції;



Порядок реакції – знаходиться як сума показників ступенів концентрації в рівнянні швидкості реакції.

Наприклад. $I_2 \rightleftharpoons 2I$, $V = kC_{I_2}^1$ – I порядок;



Використовуючи рівняння (7.2) та вираз швидкості реакції I порядку, маємо: $-\frac{dC}{dt} = kC$.

Поділимо змінні та проінтегруємо:

$$\int \frac{dC}{C} = \int k dt \rightarrow \ln C = kt + B, \quad (7.6)$$

де t – час реакції,

B – стала інтегрування: $B = -\ln C_0$, де C_0 – початкова концентрація вхідної речовини. Тоді

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad \text{або} \quad C = C_0 \cdot e^{-kt}. \quad (7.7)$$

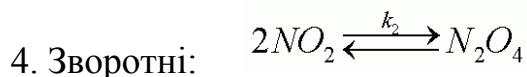
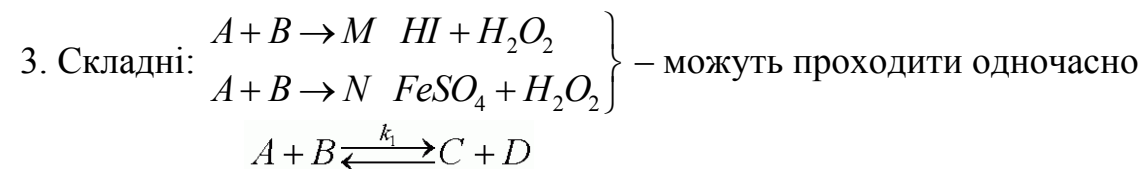
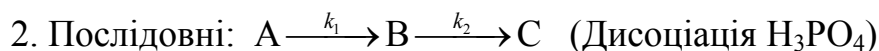
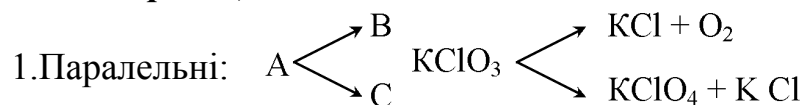
Підставляючи це відношення в формулу швидкості, отримаємо:

$$V = kC_0 \cdot e^{-kt}. \quad (7.8)$$

З цього виразу видно, що швидкість реакції першого порядку зменшується в часі за експоненціальним законом.

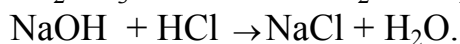
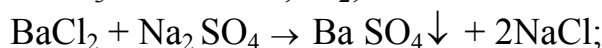
(Самостійно вивести кінетичне рівняння для реакції II порядку)

Складні реакції поділяються на такі класи.

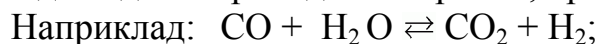


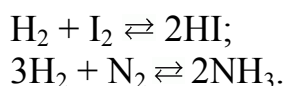
7.3 Хімічна рівновага

Більшість реакцій в природі проходять до кінця, тобто є незворотними. Це ті, в результаті яких утворюються осад, газ, малодисоційовані речовини тощо.



Однак деякі проходять зворотно, при певних умовах:





Якщо в системі швидкість прямої реакції $\vec{V}$ дорівнює швидкості зворотної реакції $\vec{V}$, то система знаходиться в хімічній рівновазі.

Відповідно закону діючих мас запишемо для реакції типу:

$$\begin{aligned} a\text{A} + b\text{B} &\rightleftharpoons m\text{M} + n\text{N}, \\ V_{\text{прям}} &= k_1 C_A^a C_B^b; \quad V_{\text{звор}} = k_2 C_M^m C_N^n. \end{aligned} \quad (7.8)$$

У випадку коли $\vec{V}_{\text{прям}} = \vec{V}_{\text{звор}}$, отримаємо $k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_M^m C_N^n$.

Якщо гази, то K_p знаходиться через парціальні тиски цих газів; наприклад для реакції $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$, $K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$.

Тоді відношення:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = K_c, \quad (7.9)$$

де K_c – **константа рівноваги**, тобто величина, яка дорівнює відношенню добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій початкових речовин в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів.

Як було вказано вище, константа рівноваги залежить від температури та знаходиться рівняннями ізохори та ізобари:

$$\text{при } P = \text{const} \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}, \quad (7.10)$$

$$\text{а при } V = \text{const} \quad \ln K_c = -\frac{\Delta U_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}. \quad (7.11)$$

При цьому $\Delta G = 0$, коли система знаходиться у рівновазі.

7.3.1 Принцип Ле-Шательє

При зміні зовнішніх умов рівновага порушується та зміщується в праву або в ліву сторону, а потім знову система повертається у рівновагу.

Якщо на систему, яка знаходиться у рівновазі, впливають зовнішньою дією, то рівновага зміщується в тому напрямку, який послаблює ефект зовнішньої дії.

Вплив концентрацій: Збільшення концентрації вхідних (початкових) речовин зміщує рівновагу вправо, тобто в сторону утворення продуктів і, навпаки.

Вплив температури. Теплота поглинається $\leftarrow \text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})} + 9,2048 \text{ кДж} \rightarrow$ теплота виділяється. Якщо збільшити температуру, то рівновага зміститься вліво, і навпаки, тобто **збільшення температури завжди стимулює (підсилює) ендотермічний напрямок процесу.**

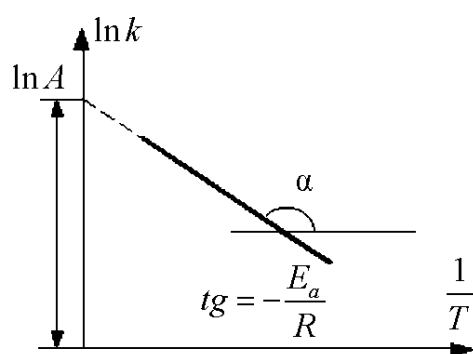
Вплив тиску. Для наведеної реакції в прямому напрямку супроводжується зменшенням об'єму в два рази. **Тобто збільшення тиску в системі завжди супроводжується створенням речовин, які займають менший об'єм.**

Вплив каталізатора. Каталізатор впливає однаково як на вихідні речовини, так і на продукти реакції, тому **він рівновагу не зміщує.**

7.4 Теорія активних зіткнень

Ця теорія виходить з того, що до хімічних реакцій призводять тільки так звані “активні зіткнення” молекул реагуючих речовин. Так, наприклад, реакція між H_2 і O_2 (за звичайних умов практично не проходить, хоч і число зіткнень за 1с близько 10^{19}). Теорія враховує також енергетичні і геометричні властивості частинок.

Рівняння Арреніуса (С. Арреніус, 1889):



$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (7.12)$$

де A – передекспоненційний множник, який характеризує число ефективних зіткнень; E_a – **енергія активації** – це та надлишкова кількість енергії у порівнянні з середньою, яку повинна мати молекула в момент зіткнення, щоб пройшла реакція хімічного перетворення.

Прологарифмуємо (7.12), отримаємо:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A_2 \rightarrow \ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7.13)$$

З виразу (7.13) видно, що залежність константи швидкості хімічної реакції від температури лінійна. В більшості реакцій при наднизькій температурі ($T \leq 10$ K) рівняння (7.13) може порушуватися. Відповідно теорії активних зіткнень:

$$A = P \cdot Z, \quad (7.14)$$

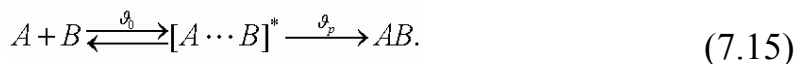
де Z – число всіх зіткнень за 1 сек. – фактор частоти зіткнень;

P – стеричний фактор – множник, який відображає вплив на ефективність зіткнення взаємної орієнтації молекул, тривалість зіткнення та інше. При цьому, як правило: $0 < P < 1$.

7.5 Метод перехідного стану (активованого комплексу)

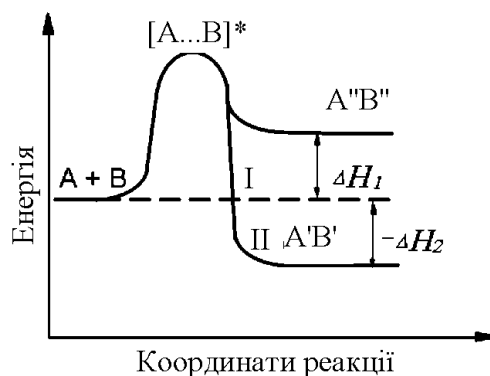
Чим більша енергія активації, тим менша швидкість реакції. Відповідно до цього методу енергія E_a , необхідна для послаблення хімічного зв'язку у вхідних сполуках та для подолання відштовхування між електро-

нами, яке виникає при зближенні молекул та атомів взаємодіючих сполук і заважає їх зіткненню. За цим методом реакція проходить через створення активного проміжного середовища (активованого комплексу або інтермедіату). Чим більша при цьому концентрація проміжної сполуки, тим більша швидкість створення продуктів реакції.



де $\mathcal{G}_0 \square \mathcal{G}_p$.

Це можна продемонструвати графічно, де: I – процес ендотермічний; II – процес екзотермічний.



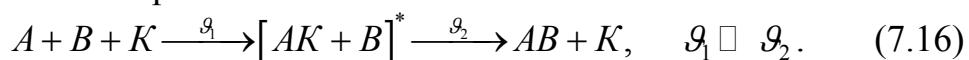
Активований комплекс може утворюватись різними факторами, наприклад, каталізатор, поглинання випромінювання, електричний розряд, нагрівання і под.

7.6 Каталіз

Каталізом називається явище зміни швидкості реакції або збудження її, яке виникає під дією або з допомогою речовин, які називаються **каталізаторами**, що беруть участь в процесі, самі ж до кінця реакції залишаються хімічно незмінними. Вплив каталізаторів може бути надзвичайно сильним і швидкість під їх дією може зростати в мільйони разів. Каталізатор є позитивний і негативний. У випадку уповільнення хімічної реакції такі речовини називаються **інгібіторами** (наприклад, тетраетилсвинець в бензині, щоб не виник передчасний вибух та для підвищення октанового числа).

Реакції, які каталітично прискорюються продуктами, що отримуються в цій самій реакції, називаються **автокаталітичними** (самоприскорювальними).

Схема дії каталізатора:



Каталізатори можуть збуджувати реакцію або змінити її швидкість, але не є границею її протікання, тобто вони не змінюють стану рівноваги в реакційній системі, а лише полегшують (або заважають) досягненню його.

При позитивному каталізі каталізатори завжди зменшують енергію активації.

7.7 Поверхневі явища

Поглинання речовини однієї фази іншою фазою називається **сорбцією**. **Абсорбція** – це об'ємне поглинання. Коли речовина, що поглинається, не поширюється вглиб поглинаючого тіла, а тільки на поверхні розділу фаз, то це – **адсорбція**. Поглинаюча речовина називається сорбентом, а поглинута – сорбтивом (для поверхневої адсорбції – адсорбент і адсорбтив). В електронній техніці застосовують спеціальні матеріали, що поглинають залишкові гази – це гетери (Zr, Ta, Ni) чи розплавлені (Ba, Ca, Cr).

Зелінський у 1885 році створив протигаз на основі активованого вугілля. Крім нього, використовують силікагелі, глиноземи, каоліни, алюмосилікати й інші поглиначі.

7.7.1 Поверхнева адсорбція

Молекули поверхневого шару тіла мають великий запас енергії в порівнянні з енергією молекул, що знаходяться усередині поглинаючого тіла. Цей надлишок енергії в поверхневому шарі, віднесений до 1 см^2 поверхні називається **поверхневим натягом**. Речовини, що знижують поверхневі натяги, називаються **поверхнево активними** (ПАР). З підвищенням їхньої концентрації в розчині поверхневий натяг падає тому, що їхні молекули адсорбуються розчинником. Поверхневу напругу позначають через σ і вона виражається або в дин/см, або в ерг/см², тобто сила прикладена на одиницю довжини, або як енергія на одиницю поверхні. Зі збільшенням температури σ зменшується: $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 22.0$; $\sigma_{\text{Hg}} = 471.6$

Між частинками адсорбату й адсорбенту виникають або фізична, або хімічна (хемосорбція) адсорбції.

7.7.2 Фізична адсорбція

Частинки адсорбату й адсорбенту зв'язуються відносно не міцними міжмолекулярними силами зчеплення (силами Ван-дер-Ваальса). При фізичній адсорбції теплота виділяється.

7.7.3 Хемосорбція

Тут частинки адсорбату й адсорбенту зв'язуються більш міцними силами зчеплення за рахунок виникнення хімічної взаємодії, що приводить до утворення нової хімічної сполуки на поверхні адсорбенту. Окиснювання металів киснем повітря – це хімічна адсорбція. У неї значний тепловий

ефект.

7.7.4 Ізотерма адсорбції

Адсорбція залежить від природи адсорбенту й адсорбату, температури, концентрації чи тиску адсорбату. Крива залежності величини адсорбції Γ від рівноважних концентрацій C чи тисків p адсорбату при $T = \text{const}$ називається **ізотермою адсорбції**. При цьому поверхня адсорбенту, на якому можуть розміщатися молекули адсорбату – обмежена. Тому для адсорбції є граничне значення $\Gamma = \Gamma_{\infty} (\text{max})$. При цьому: $\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \theta$ – ступінь заповнення поверхні адсорбенту адсорбатом;

$1 - \theta$ – вільна від адсорбату площа. Тому швидкість процесу адсорбції θ_{adc} дорівнює:

$$\mathcal{G}_{\text{adc}} = k_{\text{adc}} C (1 - \theta), \quad (7.17)$$

де k_{adc} – константа швидкості адсорбції газу на поверхні твердого тіла.

Йде і десорбція:

$$\mathcal{G}_{\text{dec}} = k_{\text{dec}} \theta, \quad (7.18)$$

тоді

$$k_{\text{adc}} C (1 - \theta) = k_{\text{dec}} \theta, \quad (7.19)$$

$$\frac{k_{\text{adc}}}{k_{\text{dec}}} = K_c = \frac{\theta}{C(1 - \theta)}, \quad (7.20)$$

де K_c – константа рівноваги (адсорбційної).

Перетворивши (7.20) одержимо рівняння адсорбції Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{K_c C}{1 + K_c C} \quad \text{при } T = \text{const}. \quad (7.21)$$

7.7.5 Рівняння адсорбції Гіббса

Прийmemo до уваги рівняння (6.40), з якого випливає:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i.$$

Для фазових переходів можна його перетворити:

$$dG = -SdT + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i, \quad (7.22)$$

де σ – міжфазна поверхнева напруга; S – площа поверхні поділу.

Повний диференціал при $T = \text{const}$ дасть можливість отримати:

$$d\sigma = \sum \frac{n_i}{S} d\mu_i = 0, \quad (7.23)$$

де $\frac{n_i}{S} = \Gamma_i$ – Гіббсівська адсорбція, тоді для двокомпонентної системи матимемо:

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2). \quad (7.24)$$

За умови, що $\Gamma_1 = 0$, чи $\mu_1 = \text{const}$, коли адсорбтив не розчинний в одній з фаз, одержимо:

$$\Gamma_2 = \frac{d\sigma}{d\mu_2} - \text{рівняння Гіббса.} \quad (7.25)$$

Гіббсівська адсорбція може відбуватися на будь-якій поверхні поділу між двома різними фазами (рідина-газ, рідина-рідина, тверде тіло-газ).

На явищі адсорбції засновані способи очищення повітря від шкідливих домішок, води, сиропів, олій, крові від шкідливих речовин (хемосорбції) тощо.

Поверхнева адсорбція відіграє величезну роль у мікроелектроніці, де з нею пов'язані процеси поверхневої рекомбінації зарядів, старіння і деградація, корозія і руйнування приладів і т. д.

7.8 Ланцюгові реакції

Теорія ланцюгових реакцій створена працями Шилова, Семенова і Хіншельвуда. **Під ланцюговими розуміють хімічні реакції, у яких поява проміжної активної частинки викликає велике число (ланцюг) перетворень вихідних молекул.** Як активні частинки виступають вільні атоми, збуджені молекули, радикали й ін. Ланцюгові реакції складають основу багатьох практичних важливих процесів (поділ ядер в атомній енергетиці, крекінг, полімеризація, згоряння палива і т. ін.).

Розрізняють три типи ланцюгових реакцій:

- а) з нерозгалуженими;
- б) з розгалуженими;
- в) вироджено-розгалуженими ланцюгами.

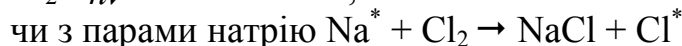
У свою чергу, кожен тип реакції включає три етапи:

- а) зародження ланцюгів;
- б) розвиток;
- в) обрив.

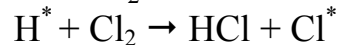
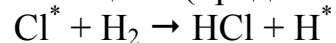
7.8.1 Нерозгалужені ланцюгові реакції

Приклад синтезу хлориду водню:

- а) стадія зародження ланцюга



- б) розвиток ланцюга (продовження)



- в) стадія обриву ланцюга



Швидкість ланцюгової реакції:

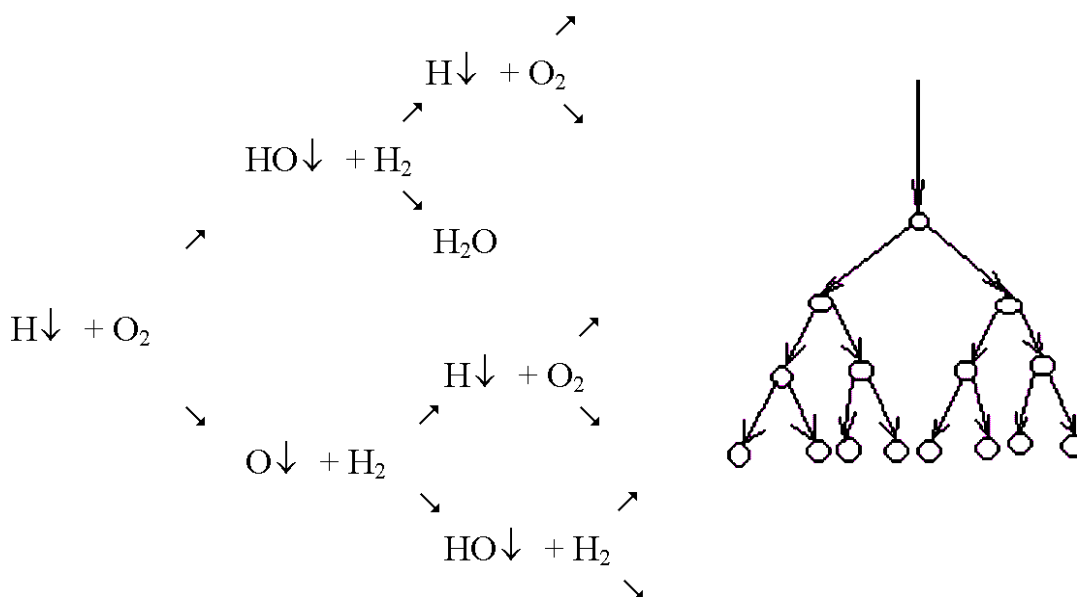
$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_3 \frac{\mathcal{G}_n}{\mathcal{G}_o}, \quad (7.26)$$

де $\mathcal{G}_3$ – зародження, $\mathcal{G}_n$ – продовження, $\mathcal{G}_o$ – обрив.

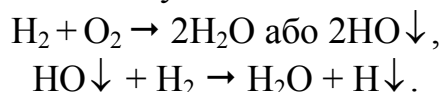
За цим механізмом проходять реакції крекінгу і полімеризації.

7.8.2 Розгалужені ланцюгові реакції

Особливість цих реакцій у тому, що для них у стадії продовження ланцюга при взаємодії однієї активної частинки з молекулою вихідної речовини утворюються дві чи більше активні частинки, що приводить до розростання нових ланцюгів. Прикладом може служити окиснювання водню в електричному розряді:



Радикали HO↓ мають високу активність:

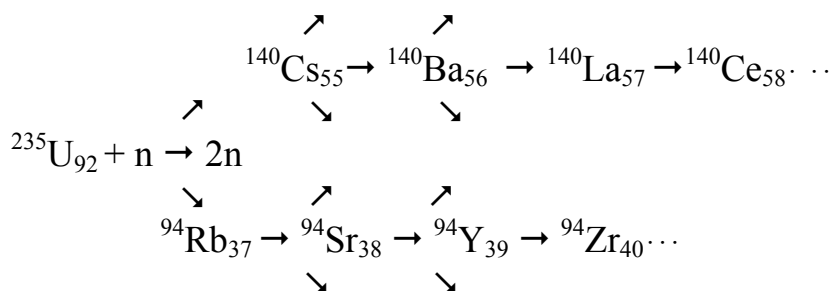


Швидкість її зростає і може відбутися або запалення суміші, або її вибух.

7.8.3 Ланцюгові ядерні реакції

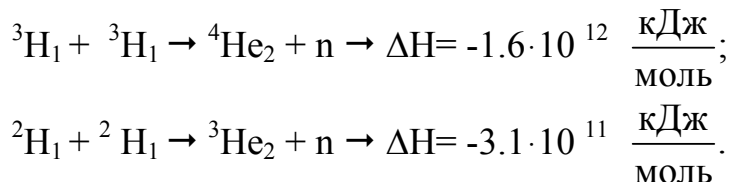
Під дією повільних (теплових $E_n = 0,02 - 0,05$ eV) нейтронів поділяється ізотоп ^{235}U . При кожному акті поділу ^{235}U виділяється величезна кількість енергії 197 MeV у вигляді енергії уламків, нейтронів, γ -випромінювання і т.д. Наприклад, для реакції: $^{235}\text{U}_{92} + n \rightarrow ^{142}\text{Ba}_{56} + 3n$ виділяється енергія, яка дорівнює енергії згорання 2 млн. кг вугілля.

Ядро ^{238}U поділяється тільки під дією швидких нейтронів з енергією $E_n \geq 1$ MeV, а саме: $^{238}\text{U}_{92} + n \rightarrow ^{239}\text{U}_{92} \rightarrow ^{239}\text{Np}_{93} \rightarrow ^{239}\text{Pu}_{94}$ ($T = 24400$ K).



7.9 Термоядерний синтез

Енергія може бути отримана не тільки при поділі важких ядер, але і при злитті легких ядер. При цьому теж виникає **дефект маси**. При протіканні ядерного синтезу виділяється величезна кількість енергії, яка в десятки мільярдів разів перевищує енергію горіння органічного палива:



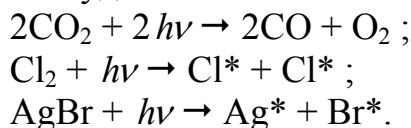
Такі реакції здійснюються при дуже високих температурах у мільйони градусів. Якщо вдасться перебороти деякі труднощі (джерело високих температур, обмеження в просторі, потужні магнітні поля і т.д.), то людство одержить практично необмежене джерело енергії.

7.10 Фотохімічні процеси

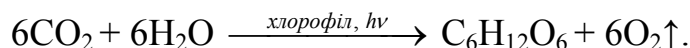
Фотохімічними називаються реакції, що проходять під дією світла. Його енергія йде на розкладання складних молекул на складові частини. Фотохімічна дія світла полягає в тому, що атоми і молекули реагуючої речовини, поглинаючи світлові кванти, збуджуються і збільшується їхня внутрішня енергія порівняно з енергією активації.

Фотохімічні реакції бувають трьох типів:

а) **фотокаталітичні** – реакції, які і без світла термодинамічно нестійкі, і світло лише є збудником:

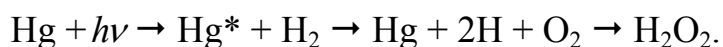


б) **фотосинтетичні** – реакції, які самовільно не відбуваються, а для їх здійснення витрачається робота у вигляді передавання електромагнітних коливань. Це безсумнівно, у першу чергу, реакції фотосинтезу:



в) **сенсibilізовані** – це ті, які відбуваються в даній речовині при опроміненні її світлом з частотою, яка знаходиться поза смугою погли-

нання, при доданні до неї іншої речовини названої сенсилізатором, яка, у свою чергу, має смугу поглинання, що є в падаючому світлі. Після поглинання її сенсibilізатор передає свою енергію молекулам речовини, наприклад:



Фотохімічні реакції описуються законом еквівалентності Ейнштейна: на один акт фотохімічного перетворення витрачається один квант поглиненого світла:

$$E = N_A h \nu = N_A h c / \lambda, \quad (7.27)$$

де N_A – число Авогадро; E – кількість енергії, що поглинається одним молекул речовини. Застосовують і закон Бунзена-Роско:

$$M = k \cdot \Phi \cdot t, \quad (7.28)$$

де $M = N \cdot m$ (N – число молекул, що беруть участь у реакції, m – маса молекули реагуючої речовини); Φ – потужність потоку випромінювання; t – час свічення; k – коефіцієнт залежний від роду реакції і спектрального складу світла.

Для характеристики фотохімічних реакцій використовується так званий **квантовий вихід реакції η** , що дорівнює відношенню числа перетворених молекул до числа поглинутих квантів. Одним із найбільших квантових виходів є синтез хлориду водню з Cl_2 і H_2 під дією світла (ланцюгова реакція): $\eta = 10^4 \div 10^6$. Іншим прикладом є: $\eta = \text{H}_2 + \text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 = 1$.

ЛЕКЦІЯ 8. ФІЗИЧНА ХІМІЯ РОЗЧИНІВ

8.1 Основні поняття

Розчином називається термодинамічно стійка однофазна конденсована система змінного складу, до якої входить два або більше компонентів. Особливе місце в житті людини і в природі відіграють водні розчини. Вода – найбільш доступний розчинник і має унікальні властивості. Однак прогресивний розвиток промисловості приводить до необхідності обмеження використання води. В багатьох країнах світу вже сьогодні гостро постає проблема отримання прісної води, очищення її від забруднення та ін. Тому все більш широке застосування знаходять неводні і змішані розчини з великою кількістю специфічних властивостей. Розрізняють газові, рідкі і тверді розчини.

Прикладом **газового розчину** є повітря, яке складається з Нітрогену, Оксигену, CO_2 , парів води та ін.

Рідкі розчини. До рідких розчинів відносять розчини газів, рідин і твердих речовин в рідких розчинниках.

Гетерогенні системи, в яких в одній речовині (середовищі) розподілена у вигляді дрібних частинок інша речовина, називаються **дисперсними**.

За ступенем дисперсності розчини поділяються на:

а) **грубодисперсні** (суспензії чи гетерогенні суміші) з розміром частинок більше 1мкм;

б) **тонкодисперсні** (колоїдні) системи з розміром частинок 1-0,1 мкм;

в) **істинні**, коли речовина диспергована до розмірів молекул та атомів. Вони характеризуються відсутністю поверхні розділу.

Рідкі розчини мають структуру ближнього порядку. При цьому структура розбавлених розчинів близька до структури розчинника, а концентрованих – до структури розчиненої речовини. Частинки розчиненої речовини зв'язані з оточуючими їх частинками розчинника. Ці комплекси називаються **сольватами**, а для водних розчинів – **гідратами**.

8.2 Розчинність та концентрація розчинів

Здатність однієї речовини розчинятися в іншій при заданих умовах в певній кількості називається розчинністю.

Розчинність буває:

а) необмежена (вода – спирт, рідкі галогеніди та ін.);

б) обмежена (часткова) (вода – ефір, рідкі Pb – Zn та ін.);

в) відсутність розчинності (вода – гас, рідкі Fe – Ag та ін.).

Розчинність залежить від температури, природи розчинника та від тиску. Процес розчинення характеризується енергетичними ефектами. При розчиненні руйнується зв'язок між молекулами (атомами, іонами) в розчинній речовині і в розчиннику, що пов'язано із затратою енергії. Одночасно можливий процес комплексоутворення (сольватації), тобто виникають зв'язки між частинками розчиненої речовини і розчинника. Це вже супроводжується виділенням енергії. Загальний тепловий ефект через це може бути або позитивний, або негативний. Полярні розчинники: вода, спирт, аміак та ін.

При розчиненні газів та рідин тепло, зазвичай, виділяється. При розчиненні в воді твердих речовин тепло і виділяється (KOH, Ca(OH)₂) і поглинається (NH₄NO₃). При нагріванні розчинність газів, як правило, зменшується.

Кількісною мірою розчинності є концентрація розчину – величина, що виражає відносну кількість даного компонента в розчині.

Частіше за все, застосовують такі способи вираження концентрації.

1. **Масова частка** (процентна концентрація) – відношення маси даного компонента (розчиненої речовини) до 100 г розчину. Виражається у %.

2. **Мольна частка** – відношення числа молей даного компонента до загального числа молей системи:
$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

3. **Моляльність** (m) – відношення числа молів розчиненої речовини до маси розчинника.

4. **Молярність** (M) – відношення числа молів розчиненої речовини до

об'єму розчину.

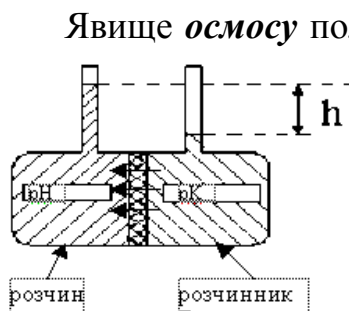
5. **Нормальність** (нормальна концентрація еквіваленту) – відношення числа молів еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину: (N, H) .

8.3 Розчини неелектролітів

Неелектролітами називаються розчини компоненти яких є нейтральними частинками атомно-молекулярного ступеня дисперсності та не проводять електричний струм: цукровий розчин, спирт, благородні гази та ін.

Розбавлені розчини неелектролітів не залежать від природи розчиненої речовини, а лише від концентрації. Такі властивості називаються **колігативними**.

8.3.1 Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа



Явище **осмосу** полягає в дифузії молекул розчинника через напівпроникну мембрану, що розділяє розчин і чистий розчинник або два розчини різної концентрації. **Осмос завжди проходить в напрямку від чистого розчинника до розчину.** Перенос розчинника через мембрану зумовлений різницею електрохімічних потенціалів розчинника по обидві сторони мембрани і пов'язаний з осмотичним тиском:

$\pi V = nRT$ – це закон Вант-Гоффа,

де $\pi = CRT$; де C – молярність; π – осмотичний тиск. Для розчинів, що містять 1 моль речовини в 22,4 л, $\pi = 1,01 \cdot 10^5$ Па; V – об'єм розчину; n – число молей розчиненої речовини в розчині.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називаються **ізотонічними** (наприклад: кровозамінники і фізіологічні розчини). В організмі людини $\pi = 7,8 \cdot 10^5$ Па.

8.3.2 Закон Генрі

Маса газу, що розчиняється при сталій температурі в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу :

$$C = kp, \quad (8.1)$$

де C – масова концентрація газу в насиченому розчині; k – коефіцієнт Генрі; p – парціальний тиск.

8.3.3 Ізакон Рауля

Тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником при однаковій температурі:

$$\frac{p_0 - p}{p} = N_2, \quad (8.2)$$

де N_2 – мольна частка розчиненої речовини; p_0, p – тиск насиченої пари розчинника над розчинником і розчином відповідно. Даний закон впливає із принципу Ле-Шательє. Як приклад: $(H_2O)_{\text{рідина}} \rightleftharpoons (H_2O)_{\text{пара}}$.

8.3.4 II закон Рауля. Замерзання і кипіння розчинів

Дослідження властивостей розбавлених розчинів показало, що **зниження тиску пари, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання зумовлені лише числом молей розчинених частинок і не залежать від природи розчиненої речовини**. В цьому суть законів Рауля.

В загальному вигляді можна записати:

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{\text{зам}} &= t'_{\text{зам}} - t_{\text{зам}} = K \cdot m \\ \Delta T_{\text{кип}} &= t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}} = E \cdot m \end{aligned} \right\} \quad (8.3)$$

де K – криоскопічна стала (для води $K=1,86^\circ$, для бензолу $K=5,07^\circ$ та ін.);

E – ебуліоскопічна стала (для води $E=0,52^\circ$, для бензолу $E=2,6^\circ$ та ін);

m – моляльність.

Приклад. Обчислити молекулярну масу неелектроліту (камфори) при підвищенні температури кипіння розчину камфори масою 0,552 г в 17г ефіру, коли розчин кипить при температурі на $0,461^\circ$ вищій, ніж чистий ефір. Ебуліоскопічна константа ефіру $2,16^\circ\text{C}$.

$$M = \frac{E \cdot 1000g}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot G} = \frac{2,16 \cdot 1000 \cdot 0,552}{0,461 \cdot 17} = 155,14.$$

Приклад. Обчислити криоскопічну константу води, якщо водний розчин етилового спирту ($g=11,3\%$) замерзає при -5°C . Молекулярна маса $C_2H_5OH=46,07$, тоді:

$$K = \frac{\Delta t_{\text{зам}} \cdot G \cdot M}{1000g} = 1,86^\circ,$$

де G – маса розчинника;

M – молекулярна маса розчиненої речовини;

g – маса розчиненої речовини.

8.4 Розчини електролітів і теорія електролітичної дисоціації

У порівнянні з розчинами неелектролітів розчини електролітів характеризуються більш високим осмотичним тиском, температурою кипіння і більш низькою температурою затвердіння, а, головне, здатністю проводити електричний струм. Ця властивість проводити струм пов'язана з розпадом молекул електроліту в розчині на окремі іони.

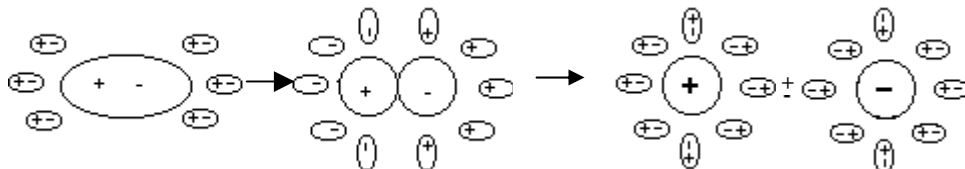
Вант-Гофф, щоб поширити закони неелектролітів на електроліти, до цих законів додав так званий **ізотонічний коефіцієнт** (i), який показує у скільки разів колігативна властивість даного розчину більша, ніж дійсного.

У цьому випадку ці закони мають такий вигляд:

$$\pi = iCRT, \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} = iN_2, \Delta T_{зам} = iKm, \Delta T_{куп} = iEm_c \quad (8.4)$$

Звідси
$$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta t'_{куп}}{\Delta t_{куп}} = \frac{\Delta t'_{зам}}{\Delta t_{зам}}. \quad (8.5)$$

Розклад на іони називається електролітичною дисоціацією. В цьому процесі важлива роль належить розчиннику. Саме завдяки його полярності відбувається руйнування електроліту на іони протилежного знаку.



Розпад на іони та їх взаємодія між собою і пояснює відхилення від законів Вант-Гоффа і Рауля для дійсних (ідеальних або дуже розбавлених розчинів).

До електролітів відносяться розчини солей, кислот і основ, та в деяких випадках оксидів.

8.4.1 Розчини слабких електролітів

Класична теорія електролітичної дисоціації була запропонована С. Арреніусом (1887). Ця теорія заснована на декількох постулатах.

1. Електроліти мають здатність при розчиненні в воді розпадатися на протилежно заряджені іони.

2. Електроліти при розчиненні можуть розпадатися на іони неповністю. Кількісно це характеризується **ступенем електролітичної дисоціації**: (α). α – це відношення числа молекул, що розпалися на іони, до загального числа розчинених молекул. Вона не залежить при сталій температурі від природи речовини і її концентрації. Зі зменшенням концентрації розчиненої речовини його ступінь дисоціації збільшується ($0 \leq \alpha \leq 1$ і виражається у відносних одиницях або в %).

Крім α процес електролітичної дисоціації характеризується і $K_{дис}$ – **константою дисоціації**. Між ними існує зв'язок:

$$i = \frac{[1 + (n-1) \cdot \alpha] N}{N} = 1 + (n-1) \cdot \alpha,$$

де i – це відношення числа іонів і недисоційованих молекул електроліту до загального числа молекул (коефіцієнт Вант-Гоффа).

Тоді
$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}, \quad (8.6)$$

де n – число іонів, на які розпадається електроліт:



В розчинах електролітів встановлюється рівновага між іонами і неди-

соційованими молекулами (МА): $MA \rightarrow M^{Z+} + A^{Z-}$, де Z – заряд іонів.

Константа рівноваги цієї реакції, яку називають константою дисоціації, дорівнює згідно з законом діючих мас:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[M^{Z+}] \times [A^{Z-}]}{[MA]}. \quad (8.7)$$

Чим менше $K_{\text{дис}}$, тим більше рівновага реакції зміщена вліво, тим слабшим є електроліт. Взаємозв'язок між константою дисоціації $K_{\text{дис}}$ і ступенем дисоціації α встановлюється для бінарних електролітів (тобто для таких, які дисоціюють тільки на два іони (KCl, HCl та ін.).

При цьому нехай C – концентрація розчинених молекул МА ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$); α – ступінь дисоціації; C α – концентрація молекул, що розпалися на іони.

Підставимо ці дані в рівняння (8.7), отримаємо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (8.8)$$

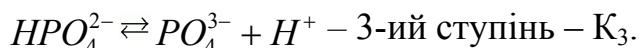
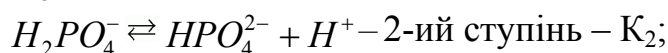
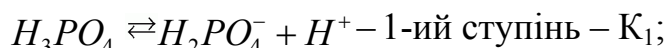
Якщо α мала, тоді

$$K_{\text{дис}} \approx c\alpha^2, \quad (8.9)$$

звідки
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}. \quad (8.10)$$

Це вираз **закону Оствальда: зі збільшенням розведення (зменшенням концентрації) ступінь дисоціації збільшується.**

3. Дисоціація електролітів складного складу, наприклад, карбонатної або фосфорної кислот проходить поступово і ступінчато:



В сумарній формі: $H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$ і $K_3 < K_2 < K_1$, а $K_{\text{заг}} = K_3 \cdot K_2 \cdot K_1$.

Константа дисоціації кожного наступного ступеня зменшується.

4. Сума позитивних зарядів дорівнює сумі негативних зарядів іонів, внаслідок чого заряд розчину дорівнює 0 (правило електронейтральності). У випадку дуже розбавлених розчинів сили взаємодії між іонами відсутні і розчини електролітів поведуться подібно ідеальним газовим системам.

Недоліки теорії Ареніуса.

1. Хоч вона і пояснює поведінку слабких електролітів в розбавлених розчинах, але не вказує причин, які викликають дисоціацію. Тому з неї не зрозуміло, звідки береться енергія (достатньо значна), необхідна для розкладу речовини на іони.

2. Не пояснені з позиції даної теорії розходження α для даного елект-

роліту, отримані різними методами, тобто при переході до багатоатомних молекул (AlCl_3 , MgSO_4 та ін., а також при збільшенні концентрації збіжність α погіршується з методами електропровідності та ін.).

3. Теорія не пояснює неможливість застосування закону діючих мас до сильних електролітів.

8.4.2 Розчини сильних електролітів і їх теорія

В сильних електролітах відсутні недисоційовані молекули, тобто вони практично повністю дисоціюють. При цьому

$$\alpha_{\text{уявна}} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (8.11)$$

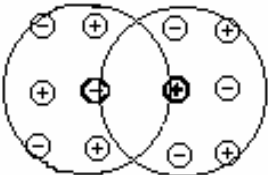
де λ_{∞} – електропровідність нескінченно розбавленого розчину.

Іони діють один на одного. Для сильних електролітів в зв'язку із спотворенням значення дійсної концентрації використовують активність електроліту:

$$\alpha = f \cdot c, \quad (8.12)$$

де f – коефіцієнт активності. Для розбавлених розчинів $f \approx 1$. f визначається взаємним притягуванням іонів, процесами асоціації, сольватації та ін. і характеризує ступінь неідеальності системи.

Взаємодію іонів в розчині сильного електроліту враховує теорія Дебая- Хюккеля. Вона передбачає, що кожний іон в розчині оточений іонною атмосферою протилежного знаку і її щільність зменшується з віддаленням від іона, тобто ця теорія враховує як короткодійні сили, так і далекодійні:



$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|Z_1 Z_2| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + D \sqrt{I}, \quad (8.13)$$

де $A|Z_1 Z_2| \sqrt{I}$ – далекодійні сили;
 $1 + Ba \sqrt{I}$ – короткодійні сили;

$D \sqrt{I}$ – короткодійна поправка на неідеальність форми взаємодіючих іонів;
 A – стала, що залежить від T , D_e , e , k , N_a (дальнодійних сил); B – стала, що залежить від T , D_e , e , k , N_a , але короткодійних сил; a – відстань найбільшого наближення; Z_1 , Z_2 – заряди катіона і аніона; I – іонна сила розчину:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i^2 m_i, \quad (8.14)$$

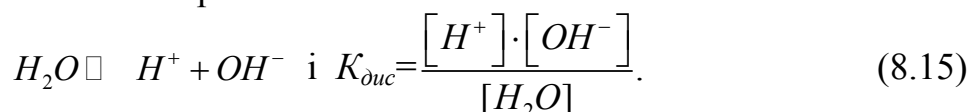
де Z_i – заряди іонів;

m_i – їх моляльні концентрації.

Сучасні дані показують, що крім цього відіграють роль і процеси сольватації в сильних електролітах як сума усіх взаємодій в розчині з координацією молекул розчинника навколо іона з утворенням іонних і полярних зв'язків

8.5 Дисоціація води. рН- метрія

Молекули води, хоч і незначною мірою, але розпадаються на іони. Тобто вода є слабким електролітом:



$[H_2O]$ – концентрацію молекул води розраховують, розділивши 1л води на масу її моля (18г) $\rightarrow 55,5$ моль/л.

$[H^+] \cdot [OH^-] = 55,5 \cdot K_{\text{дис}} = 10^{-14}$ моль/л – це так званий **іонний добуток води**.

(Це означає, що з 555000000 молекул води продисоціює лише одна). Звідси $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Реакція середовища залежить від співвідношення концентрацій іонів (H_3O^+) та (OH^-) в розчині. Якщо $[H_3O^+] = [OH^-]$, то середовище нейтральне; $[H_3O^+] > [OH^-]$ – кисле; $[H_3O^+] < [OH^-]$ – лужне.

Щоб позбавитись від від'ємного показника ступеня користуються так званим **водневим показником рН**:

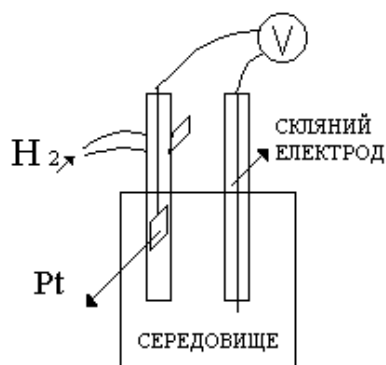
$$pH = -\lg [H^+] \rightarrow [H^+] = 10^{-pH}. \quad (8.16)$$

Для нейтрального середовища $pH=7$; для кислого $pH<7$; для лужного $pH>7$.

Кислотність (лужність) середовища визначають за допомогою **індикаторів** – речовин, які змінюють свій колір в залежності від концентрації іонів H^+ або OH^- .

Значення рН в воді визначають електрометричним (потенціометричним) методом, який заснований на тому, що при зміні рН в рідині на одиницю потенціал скляного електрода, зануреного в цю рідину, змінюється на сталу для цієї температури величину (наприклад: на 59,1мВ при $T=289K$). Вітчизняна промисловість виготовляє рН-метри типу МТ-58, ЛПУ-01 та ін. рН-метр складається з двох електродів, занурених в досліджуваний розчин, та чутливого вимірювального приладу для вимірювання виникаючої при цьому напруги приблизно у кілька мілівольт.

Один електрод порівняння (це може бути хлорсрібний, каломельний або водневий), другий електрод – скляний, чутливий до іонів H^+ . Стінки цього електрода, які оточують платиновий дріт, виготовлені зі спеціального пористого тонкого скла, проникного для іонів H^+ . В результаті напруга, що виникла між скляним електродом та електродом порівняння при зануренні в досліджуваний розчин, залежить від $[H^+]$ даного розчину. рН-метри і рН-метрія широко застосовуються в лабораторній практиці для дослідження навколишнього середовища, для контролю стічних вод, в медицині, харчовій галузі та ін.



8.6 Тверді розчини

Кристалічну ґратку твердого розчину утворюють частинки двох або більше речовин, розташованих одна відносно одної неупорядковано. Цим вони відрізняються від кристалів. В твердих розчинах існує дальній порядок.

Розрізняють розчини **заміщення** і **проникнення**. Тверді розчини заміщення утворюються, коли кристалічні ґратки компонентів однотипні і розміри частинок їх однакові, а також існує відома близькість хімічних властивостей. Тверді розчини, частіше за все, отримують кристалізацією рідких розчинів. Тверді розчини, їх властивості можна вивчати за допомогою різних методів фізико-хімічного аналізу: термічний і рентгеноструктурний аналіз, спектроскопія та ін.

8.6.1 Термічний аналіз. Діаграми стану

В цьому методі про хімічні перетворення, в тому числі фазові, в розчині можна судити за характером зміни температур плавлення, кристалізації, в'язкості, електричної провідності, магнітних властивостей та ін. В залежності від його складу результати, зазвичай, зображують у вигляді діаграми “склад – властивості” або діаграми плавлення, яка виражає залежність температури плавлення системи від її складу. Щоб побудувати діаграму стану (плавлення), беруть дві чисті речовини і готують з них суміші різного процентного вмісту. Кожну суміш розплавляють, а потім повільно охолоджують, відмічаючи температуру.

8.6.2 Система з евтектоїдною сумішшю

Це системи речовин, які необмежено розчинні в рідкому стані і нерозчинні в твердому стані.

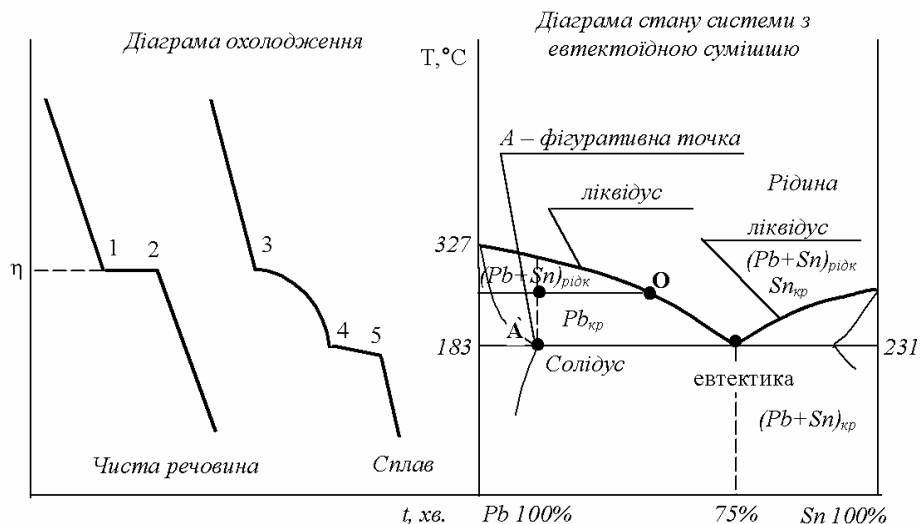
Евтектика – це суміш дрібних кристалів компонентів; рівновага між всіма фазами станів; найнижча температурна точка, при якій кристалізуються обидва компоненти одночасно.

Наприклад: $t_{крPb} = 327^{\circ}C$; $t_{крSn} = 231^{\circ}C$; $t_{ем} = 183^{\circ}C$. Склад: 25% – Pb і 75% – Sn.

Застосувавши правило фаз Гіббса, бачимо, що в точці евтектики 0 ступенів свободи, тому що система інваріантна:

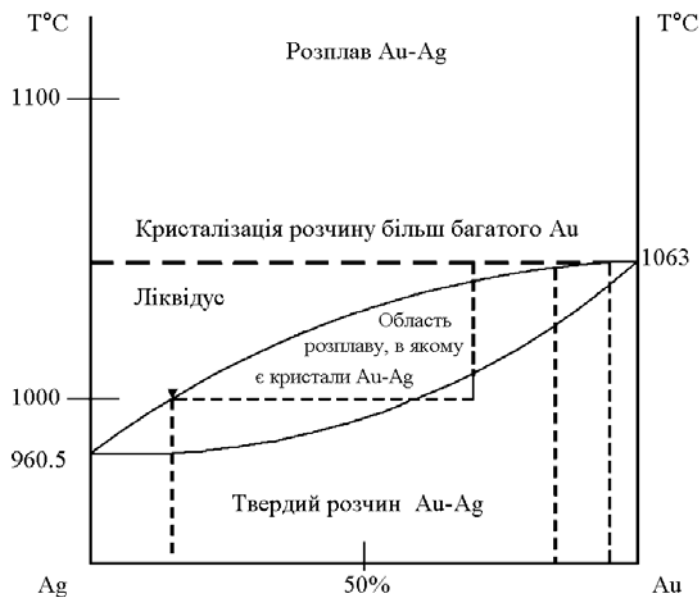
$$C = K + n - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Схема діаграми плавлення системи Pb-Sn. Точки 1 і 2 – виділяється теплота кристалізації, тому поки вся рідина не закристалізується, температура залишиться сталою; 3 – початок кристалізації однієї речовини; 3-4 – виділення теплоти кристалізації; 4 – розплав насичений відносно обох речовин одночасно до точки 5.



8.6.3 Тверді розчини з необмеженою розчинністю

Характерна риса цієї системи в тому, що температура плавлення твердого розчину даного складу не збігається з температурою затвердіння рідкого розчину того ж складу.

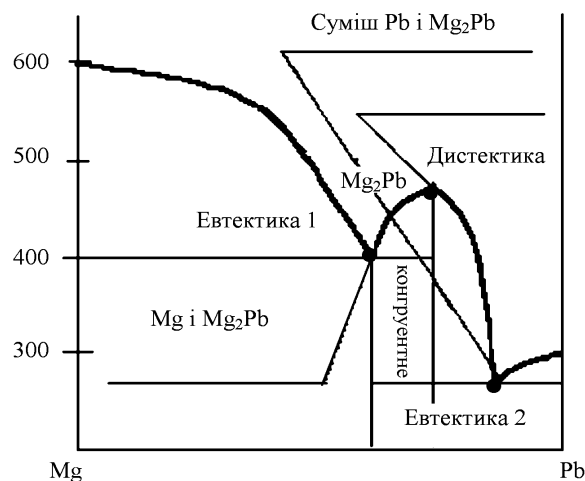


8.6.4 Діаграма стану сплавів, що утворюють хімічний зв'язок

Метали утворюють один з одним багаточисельні сполуки, що називаються інтерметалами. Наприклад: AuZn , Au_3Zn_5 , AuZn_3 та ін.

Інтерметаліди – це сполуки зі змішаним міжатомним зв'язком (металевий, ковалентний та іонний). При цьому відносна частка їх змінюється в широких межах.

Тут можуть мати місце дальтоніди – сполуки постійного складу; бертоліди – змінного складу. Наприклад: $\text{TiO}_{1.9}$ (не вистачає в ґратці атомів кисню).

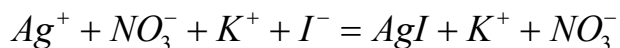


8.7 Колоїдні розчини

Колоїдні розчини (від грецьк “Колла” – клей) є **типовими дисперсними системами**. Це сукупність двох або більше фаз з сильно розвинутою поверхнею розподілу між ними. Речовина, яка в дисперсній системі, утворює суцільну фазу, називається **дисперсним середовищем**. А те, що розсіяно в середовищі у вигляді частинок, крапель, бульбашок – **дисперсною фазою**. Розмір колоїдних частинок – 0,1÷1мкм. При цьому: дисперсне середовище газоподібне – тумани, дими; дисперсне середовище рідке – суспензії, емульсії, піни; дисперсне середовище тверде – сплави, стекла, піноматеріали.

Розчини, в яких дисперсне середовище – рідина, називаються золями або колоїдами. Колоїдні частинки поводять себе як заряд, навколо якого притягаються диполі води, утворюючи гідратну оболонку. Те, що колоїдні частинки заряджені, можна перевірити електрофорезом – пропусканням електричного струму. Дисперсна фаза рухається до електродів (електроосмос – коли рухається дисперсне середовище).

Міцела. Окремі колоїдні частинки називаються міцелами. Вони складаються з ядра, адсорбуючого з навколишнього середовища іони одного виду. Ці іони називаються зарядоутворювальними. Наприклад: йодид срібла.



де $m[AgI]$ – ядро; $nI^{\dots}(n-x)K^+$ – адсорбційна зона; $m[AgI] \ nI^{\dots}(n-x)K^+$ – міцела; xK^+ – протиіони (дифузне середовище).

На поверхні міцели існує подвійний електричний шар із зарядів протилежного знака. Цей шар називається **електрокінетичним** або **ξ -потенціалом**.

При цьому чим більший ξ -потенціал, тим більша агрегатна стійкість колоїдних систем.

8.7.1 Властивості колоїдних розчинів

Оптичні властивості. При пропусканні світла через колоїдну систему, внаслідок розсіювання частинками дисперсної фази (їх розміри менші довжини хвилі або відповідають їй) утворюється *конус Тиндаля*.

Стійкість колоїдних систем. Колоїди можуть або осідати, або виділятися, або спливати на поверхню. Це седиментація.

Процеси об'єднання називаються *коагуляцією*.

Кінетична стійкість. Явищу седиментації протидіє тепловий рух частинок дисперсної фази. Завдяки цьому зберігається завислий стан.

Агрегатна стійкість. Зумовлена наявністю у частинок електричного заряду і сольватної оболонки, тому частинки відштовхуються і не злипаються. В цілому система електронейтральна, тому що заряди частинок врівноважуються протилежними за знаком частинками в навколишньому середовищі.

Електричні властивості колоїдних систем (катафорез). Явище електрофорезу (тобто рух частинок до анода чи катода) і електроосмосу (рух середовища дисперсного до електрода).

Очищення води, в якій міститься деяка кількість домішок. Як правило, органічні домішки мають негативний заряд. Іноді очищення води проводиться за допомогою коагулянтів: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ або $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В воді вони дають важкорозчинний осад: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ або $\text{Al}(\text{OH})_3$, які можуть нести позитивний заряд. Тоді обмежені домішки і ці колоїдні частинки можуть коагулювати та випадати в осад.

Очищення димових газів, які є колоїдними системами з зарядом, здійснюється за допомогою електрофорезу в декілька тисяч вольт. В результаті іонізації, частинки диму отримують негативний заряд і переносяться до анода, а потім осідають на дно камери.

Запитання до колоквиуму

1 модуль

1. У чому полягає специфіка хімічної формули руху матерії?
2. Що означає головне квантове число?
3. Чим відрізняється відносна атомна маса від абсолютної маси атома?
4. Що означає орбітальне квантове число?
5. Як вираховувати молекулярну масу газу для умов, коли тиск і температура відрізняються від нормальних?
6. Чому дорівнює максимальне число можливих станів електронів у атомі?
7. Що таке активний комплекс? Як він виникає?
8. Що означає еквівалентний об'єм газу?
9. Що таке атомна орбіталь?
10. Обґрунтуйте принципи рівноваги Ле-Шательє.
11. Чому з відкриттям ізотопів було по-новому сформульовано поняття хімічного елемента?

12. Що таке ефект екранування і чим він відрізняється від ефекту проникнення стиснення?
13. Як можна знайти (обчислити) число нейтронів у атомі?
14. Яку особливість заповнення орбіталей електронами мають d -, f -елементи? Наведіть сучасні уявлення про будову ядра атома.
15. Запишіть послідовність заповнення орбіталей електронами у періодичній таблиці елементів.
16. Обґрунтуйте обидва постулати Бора щодо будови атома.
17. Чим відрізняється іонний зв'язок від ковалентного?
18. Як пов'язані рівняння осмосу Вант-Гоффа і ідеальних газів?
19. Що таке бертоліди і дальтоніди?
20. Що таке спин електрона?
21. Виведіть кінетичне рівняння першого порядку.
22. Що таке молекулярна маса і еквівалентна?
23. Що означає магнітне квантове число?
24. Чи можна застосувати принцип Гейзенберга до макрочастинок?
25. Чому не можна побудувати в принципі теплової машини, вся теплота якої перетворювалася б в роботу?
26. Що таке сольватація і гідратація? Відповідь обґрунтуйте на прикладі сильних електролітів.
27. У чому зміст квадрата модуля хвильової функції?
28. Назвіть три умови утворення хімічного зв'язку.
29. Чи залежать властивості розчинів неелектролітів від природи розчиненої речовини? Відповідь обґрунтуйте.
30. Поясніть рівняння хвильової функції Шредінгера.
31. Що таке хвильова функція?
32. Що таке ізотопи? Приведіть приклади.
33. Чому формування періодичного закону Менделєєва не збігається з сучасним?
34. У чому суть ідеї Луї-де-Бройля щодо природи електрона?
35. У чому суть теорії валентних зв'язків?
36. Як діє скляний електрод в рН-метрі?
37. Як можна знайти масу атома?
38. Чому після $4s$ -підрівня заповнюється $3d$ -, а потім вже $4p$ -підрівень?
39. Що значить дефект маси?
40. Поясніть закон Мозлі і дайте означення сучасного періодичного закону.
41. Чи є різниця між електронною хмарою і орбіталлю та у чому вона проявляється?
42. Що є критерієм самовільності перебігу процесів у ізольованій системі?

ЛЕКЦІЯ 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Процеси взаємного перетворення хімічної і електричної форм енергії називаються **електрохімічними**.

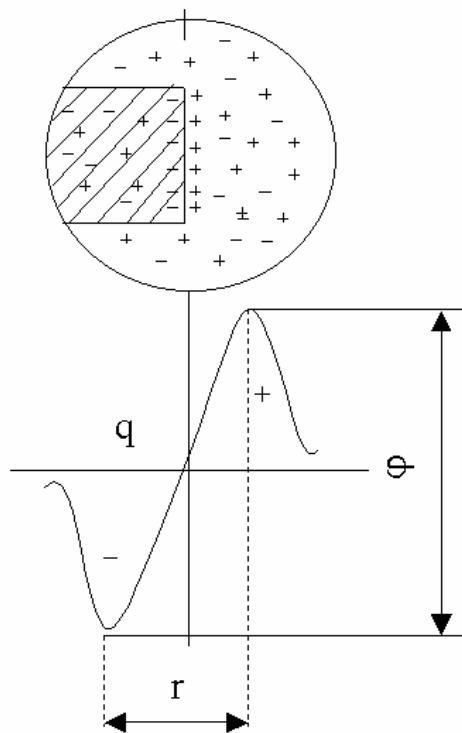
Вони діляться на дві групи:

- а) хімічна енергія перетворюється в електричну (гальванічні елементи або в хімічні джерела електроенергії);
- б) електрична енергія сприяє хімічним перетворенням (електроліз).

Електрохімічна система (ЕХС) – це сукупність провідників I і II роду, приведених у контакт з метою перетворення хімічної і електричної форм енергії. Провідники I роду – це речовини або матеріали, носіями струму в яких є електрони (метали). Провідники II роду – це речовини, носіями струму в яких є іони (електроліти).

9.1 Механізм виникнення електродного потенціалу і електрорушійної сили (ЕРС)

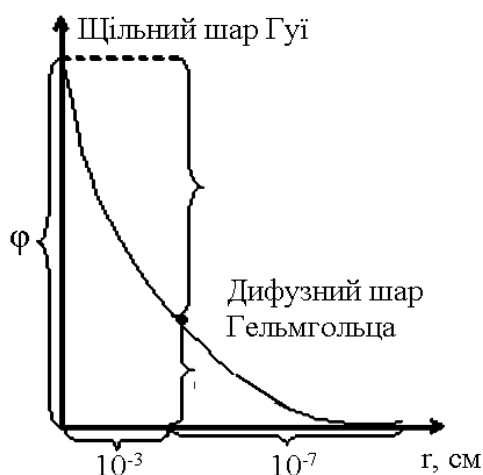
Зануримо будь-яку металеву пластинку в розчин власних іонів або у воду. Іони металу в результаті дії сильно поляризованих молекул розчинника (води), відриваючись від структурної ґратки металу, починають переходити в товщу розчину, але не нескінченно, тому що виникає внаслідок



цього електростатичне притягування між іонами, що перейшли в розчин, і протилежно зарядженою пластинкою металу, перешкоджає подальшому проходженню цього процесу і в системі настає рівновага. Однак виникаюча в результаті цього різниця потенціалів між металом і навколишнім середовищем розчину залишається (ϕ). Так виникає **електрохімічний (електродний) потенціал**.

Стрибки потенціалів на межі поділу провідників I і II роду утворюють **подвійний електричний шар**. В приповерхневому шарі утворюється щільний шар (до 10^{-3} см) і дифузний шар з різномірно заряджених іонів розчину, що розміщені на деякій відстані від поверхні електрода. На іони подвійного електричного шару водночас діють сили притягання і відштовхування, а також тепловий рух.

Ступінь дифузності збільшується з ростом температури, зменшенням концентрації електроліту і заряду електрода (товщина дифузної частини



$10^{-3}-10^{-7}\text{см})$

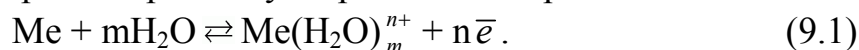
Якщо при зануренні в розчин метал заряджається негативно, то дифузний шар позитивно (для активних металів), і, навпаки для малоактивних металів (Cu, Ag, Pt, Au і т. д.). Таким чином, величина утвореного потенціалу ϕ залежить:

- від властивостей металу і розчину;
- від концентрації іонів даного металу в розчині;
- від характеру взаємодії між частинками в подвійному електричному

шарі;

- від температури розчину.

Стан рівноваги в приелектродному шарі можна зобразити так:



Абсолютне значення електродного потенціалу виміряти неможливо, тому на практиці використовують відносні потенціали відносно водневого електрода чи будь-якого іншого стандартного електрода.

9.2 Гальванічний елемент Даніеля-Якобі

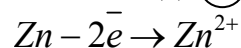
Гальванічний елемент – це система двох електродів, занурених в розчини власних іонів з метою перетворення хімічної енергії в електричну.

Анод – це електрод, на якому відбуваються реакції окиснення.

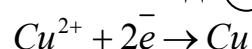
Катод – це електрод, на якому відбуваються реакції відновлення.

Відбуваються самовільні процеси.

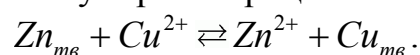
1. На аноді $(-)$:



2. На катоді $(+)$:



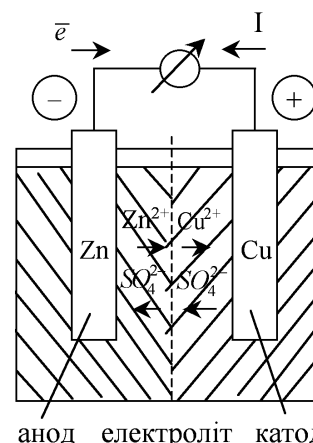
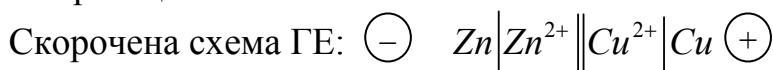
3. Сумарний процес:



4. Рух електронів від анода до катода по зовнішньому колу (напрямок електричного струму в протилежний бік від $+$ до $-$).

5. Рух іонів в розчині: аніонів SO_4^{2-} – до анода; катіонів Cu^{2+} , Zn^{2+} – до катода.

З допомогою ГЕ можна отримати електричну роботу за рахунок енергії хімічної реакції.



анод електроліт катод
Схема гальванічного елемента (ГЕ)

9.3 Електрорушійна сила і формула Нернста

Згадаємо, що мірою самовільного протікання будь-якого (в тому числі хімічного) процесу є зменшення вільної енергії Гіббса, яка до того ж вказує на максимально корисну роботу системи:

$$-\Delta G = A_{\max \text{ кор}}. \quad (9.2)$$

Різниця потенціалів двох електродів і є тією максимальною роботою, яку може виконати дана електрохімічна система:

$$\varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{анод}} = EnF, \text{ звідки } E = \frac{\varphi_{\text{кат}}}{nF} - \frac{\varphi_{\text{ан}}}{nF} = E_2 - E_1. \quad (9.3)$$

При цьому n – число молів електронів, що переносяться в окисно-відновній реакції; F – стала Фарадея, $F=96487$ Кл/моль.

З урахуванням 9.2 і 9.3 отримаємо

$$\Delta G = -A = -nFE. \quad (9.4)$$

Таким чином, для одного Фарадея електрики ЕРС є нічим іншим як максимально корисною роботою ГЕ перенесення одного моля електронів від анода до катода.

Енергія Гіббса пов'язана з рівнянням ізотерми Вант-Гоффа і законом діючих мас за таким співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ але для ГЕ } \Delta H = 0, \quad (9.5)$$

$$\text{тоді} \quad \Delta G = -T\Delta S. \quad (9.6)$$

$$\text{При цьому} \quad \Delta S = k \ln W = R \ln K_C, \quad (9.7)$$

$$\text{звідки} \quad \Delta G = -2,3kT \lg K_C, \quad (9.8)$$

$$\text{або} \quad \Delta G = \Delta G^0 - 2,3RT \lg K_C. \quad (9.9)$$

З врахуванням 9.4 маємо:

$$nFE = nFE^0 - 2,3RT \cdot \lg K_C, \quad (9.10)$$

де K_C – константа рівноваги процесу. Наприклад:



$$\text{тоді } K_C = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Zn}]}, \text{ але концентрація твердої речовини } = 1,$$

$$\text{звідки} \quad K_C = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}. \quad (9.11)$$

Поділимо 9.10 на $(-nF)$, отримаємо для ГЕ Даніеля-Якобі

$$E_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}}} = E_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}. \quad (9.12)$$

Це співвідношення названо **рівнянням Нернста** (1864-1941). З нього видно, що при активностях (концентраціях) реагентів і продуктів реакції, що дорівнюють 1 моль/л, ЕРС за даних умов дорівнює стандартній ЕРС.

Рівність 9.12 застосовують також для обчислення потенціалів окремих електродів, наприклад:

$$E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} = E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \lg[Zn^{2+}]. \quad (9.13)$$

Стандартні потенціали окремих електродів вираховані відносно потенціалу стандартного водневого електрода ($\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$), наведені у відповідних таблицях стандартних потенціалів або ряду напруг. З рівностей 9.12 і 9.13 випливає, що коли концентрації реагентів підвищуються, то це призводить до збільшення ЕРС і навпаки, якщо концентрації продуктів підвищуються у порівнянні з концентрацією реагентів, ЕРС зменшується. Отже, ГЕ і акумулятор вічно працювати не можуть, оскільки зменшення концентрації реагентів і збільшення концентрації продуктів зменшують ЕРС аж до значення $E = 0$.

Величина $\frac{2,3RT}{F} = 0.0591V$ – за стандартних умов. Тоді для ГЕ Данієля-Якобі маємо за умови: $[Zn^{2+}] = 1$ моль/л і $[Cu^{2+}] = 1$ моль/л:

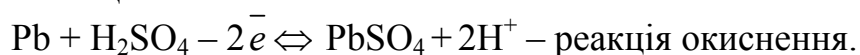
$$E_{\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}}} = E_{\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}}}^0 = \varphi_{кат}^0\left(\frac{Zn^{2+}}{Cu}\right) = \varphi_{ан}^0\left(\frac{Zn^{2+}}{Zn}\right) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 V \quad (9.14)$$

або це дорівнює:

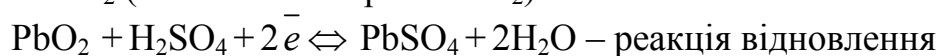
$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = -212,3 \text{ КДж} / \text{моль} = -212,3 \text{ (КВт} \cdot \text{сек)} / \text{моль}. \quad (9.15)$$

9.4 Робота свинцевого (кислотного) акумулятора Планте

Анод із свинцю:



Катод із PbO_2 (сітка із Pb покрита PbO_2):

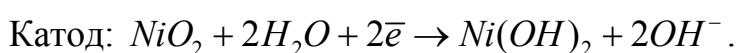
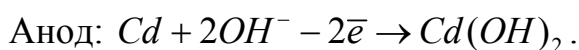


Електроліт (H_2SO_4), густина $1,25 \div 1,3$ г/см³ або 32%÷39% розчин H_2SO_4 .

$$\text{Тоді} \quad E_a = E_{\frac{PbO_2}{PbSO_4}} - E_{\frac{PbSO_4}{Pb}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{H_2O}^2} = 2,04 V. \quad (9.16)$$

ККД=80%.

9.5 Нікель-кадмієві батареї (лужні акумулятори)



Електроліти: 20-23% розчин КОН.

Як і в кислотному (свинцевому) акумуляторі, всі продукти реакцій (крім води) знаходяться в твердому стані і не відокремлюються від електродів. Це дозволяє легко проводити оборотні реакції при перезарядці. Вони використовуються в різних переносних приладах. $E_{\text{бат}}^0 = 1,45 \text{ В}$. Електроліт виготовляють у вигляді ламелі (в перфорованій коробці) або пресованими (спеченими). Великий термін гарантії, ККД = 60-65%.

9.6 Сухий елемент Лекланше

Він складається з цинкової оболонки (анод), всередині якого паста із MnO_2 , NH_4Cl , вугілля. В пасту занурений інертний катод із графітового стрижня.

(-) анод: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ – окиснення.

(+) катод: $2\text{NH}_4^+ + 2\text{MnO}_2 + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ – відновлення.

$E^0 = 1,5 \text{ В}$.

Недолік – через обмежену рухливість реагентів електрохімічно активна лише та частина катодної речовини, що знаходиться поблизу електрода.

9.7 Паливні елементи

Гальванічні елементи, в яких реагентами виступають традиційні палива, називаються паливними. В них хімічна енергія відновника (палива) і окисника перетворюється в електричну.

Відновник: H_2 , CH_3OH , N_2H_4 , C і т. д., Окисник: O_2 , H_2O_2 ...

Електроліт: KOH , H_3PO_4 , ZrO_2 , CaO ...

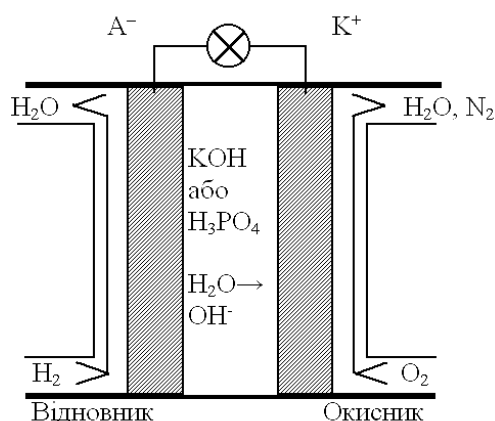


Схема низькотемпературного паливного елемента

$$E_{\text{нал}}^0 = 1,23 \text{ В} = -\frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0}{2F} = \frac{-237 \text{ кДж / моль}}{2 \cdot 96,5 \text{ кДж / В} \cdot \text{моль}} \quad (9.17)$$

Анод: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ – окиснення.

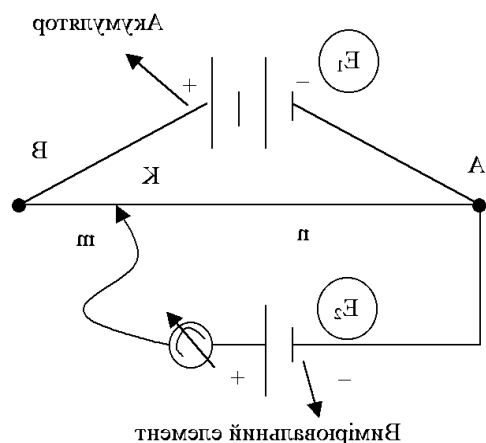
Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$ – відновлення.

Сумарне рівняння: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

Електроди виготовлені пористими з дрібних порошків металу або вугілля із доданням каталізатора (Pt , Ni , Co , Ag і активоване вугілля). Якщо використовувати як паливо нафту, природний газ або вугілля, то температура їх окиснення $t=500^\circ\text{C}$ і вища. Тоді як електроліти використовуються розплавлені солі або тверді іонні провідни-

ки – тверді елементи. Наприклад: ZrO_2 і CaO тощо. Питома енергія – 400-800 Вт·год/кг, ККД – 60-70% (тоді як у звичайних грубках ККД=30%).

9.8 Вимірювання ЕРС гальванічних елементів

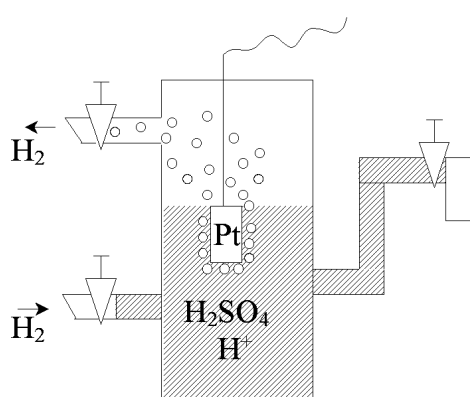


Звичайним вимірюванням на клеммах ГЕ різниці потенціалів отримують напругу меншу за ЕРС ($U < E$). Різниця між ЕРС і напругою зумовлена омичним спадом напруги всередині елемента при проходженні струму та іншими ефектами. Тому вимірювання ЕРС проводять компенсаційним методом, при якому струм в елементі близький до нуля. Це метод Поггендорфа. Для цього підводять до елемента ЕРС з протилежним знаком від зовнішнього джерела струму, значення

якого можна регулювати. В момент, коли вихідна напруга зовнішнього джерела струму дорівнює ЕРС гальванічного елемента, струм в колі дорівнює нулю. Вимірюючи в цей момент вольтметром напругу в ГЕ дорівнює його ЕРС. Можна також отримати $U \approx E_{PC}$ за допомогою високоомного вольтметра. Знаючи n (АК) і m (КВ), ЕРС (E_1) акумулятора можна виміряти ЕРС (E_2) вимірюваного елемента:

$$E_2 = E_1 \cdot \frac{n}{n + m} \quad (9.18)$$

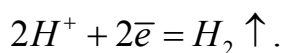
9.9 Стандартний водневий електрод



Якщо потенціал одного з електродів прийняти за нуль, то відносний потенціал другого елемента буде дорівнювати ЕРС елемента. У наш час за “нуль” прийнято потенціал стандартного водневого електрода. Такий електрод складається з платинової пластинки (платинована платина), що знаходиться в контакті з газоподібним воднем ($P=1\text{ атм.}$), в якому активність іонів H^+ дорівнює одиниці.

Водень адсорбується на Pt. Pt каталізує процес розпаду молекул H_2 на своїй поверхні. При цьому $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$.

Pt заряджається негативно, а розчин – позитивно. Поряд з цим, відбувається десорбція водню з поверхні Pt, тобто іде оборотний процес:



Встановлюється рівновага. Потенціал цього рівноважного процесу при $P_{H_2}=1\text{атм. (101 кПа)}$ і $a_{H^+}=1\text{моль/л}$ і вважається стандартним водневим потенціалом, прийнятим за “нуль”. Після цього збирають ГЕ, одним з електродів якого є водневий.

$$H_2, Pt | H^+ || Zn^{2+} | Zn, \quad (9.19)$$

$$E^0 = \varphi_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}}^0 - \varphi_{\frac{2H^+}{H_2}}^0 = E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}}^0.$$

Такі потенціали усіх металевих електродів виміряні за стандартних умов і занесені в таблиці стандартних електродних потенціалів. В верхній частині цієї таблиці – активні метали і E^0 – негативні, а малоактивні (благородні) метали мають позитивні потенціали. Відтак:

$$\varphi = \varphi^0 + 0.059 \lg [H^+] - 0.03 \lg P_{H_2}, \quad (9.20)$$

$$\text{тоді} \quad \varphi = 0.059 \lg [H^+]. \quad (9.21)$$

Якщо врахувати, що $\lg [H^+] = -pH$, тоді

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = -0.059 pH. \quad (9.22)$$

На практиці частіше застосовують інші електроди порівняння, більш зручні у використанні, потенціали яких відносно стандартного водневого електрода відомі, наприклад: хлорсрібний і т. под. У них:

$$E = \varphi_{\text{порів}} - \varphi_x. \quad (9.23)$$

9.10 Хлорсрібний електрод

Хлорсрібний електрод – це срібна дротина, вкрита шаром $AgCl$ і занурена в розчин соляної кислоти або її солі:

$$AgCl + \bar{e} \Rightarrow Ag + Cl^-, \quad \varphi^0 = 0,222 \text{ В},$$

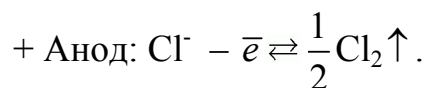
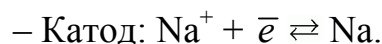
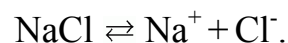
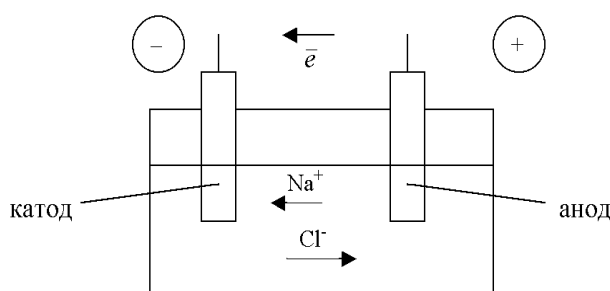
$$\varphi_{Cl^- / AgCl} = +0,222 - 0,059 \lg a_{Cl^-}, \quad (9.24)$$

де a – активність (концентрація) електроліту (моль/л).

ЛЕКЦІЯ 10. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ТА КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ

Електролізом називається сукупність процесів, що відбуваються при проходженні електричного струму через електрохімічну систему, яка складається з двох електродів, занурених в розплав або розчин електролітів. Комірка для електролізу називається **електролізером**. Електрод, на якому йде відновлення, називається **катодом**, а окиснювання – **анодом**. Катод під'єднується до негативного полюса, анод – до позитивного.

Розглянемо приклад *електролізу розплаву* NaCl.

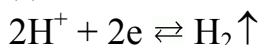


Електроліз для одержання Na (промислового) називається електролізером Даунса, температура плавлення NaCl = 804°C. Щоб понизити її до 600°C, до NaCl додають CaCl₂, KCl або NaF.

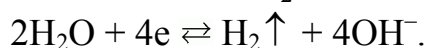
10.1 Електроліз водних розчинів солей

З декількох можливих процесів буде швидше відбуватися той, здійснення якого зв'язане з мінімальними витратами енергії.

Під час електролізу у водному розчині в першу чергу дисоціює вода: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ з виділенням водню:



або



10.1.1 Катодні процеси

Тому поряд з іншими процесами на катоді можливо відновлення водню, а на аноді – розряд групи OH⁻. У першу чергу, на катоді повинні реагувати найбільш сильніші окиснювачі, тобто проходить реакція з найбільш позитивним потенціалом.

Всі окиснювачі можна розділити на три групи:

а) іони металів, потенціал яких істотно більш негативний, ніж потенціал водневого електрода. Це іони лужних і лужноземельних металів: Na, K, Al, Mg і інші, тобто усіх, що в ряду напруг стоять вище Al, Ti. Розряд на катоді у випадку водних розчинів їхніх іонів не відбувається, а йде процес: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ в кислому середовищі $\phi \approx 0$. Слабкіше $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{OH}^-$ у лужному середовищі, де $\phi \approx -1\text{В}$.

б) окиснювачі, потенціал яких більш позитивний, ніж потенціал водневого електрода, починаючи від олова (крім олова) і нижче (Cu, Ag, Au, Pt, і.т., а також кисень, галогени розряджаються, в першу чергу на катоді і розряд H⁺ не відбувається.

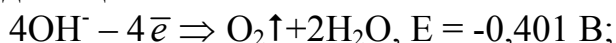
в) іони, потенціал яких носить мало відмінний від потенціалу водневого електрода: це олово, свинець, нікель, кобальт, кальцій, цинк, тобто метали між Al і воднем. Тут можливі виділення на катоді іонів цих металів і розряду H⁺ у залежності від лужності (кислотності) середовища, тобто від pH-середовища.

10.1.2 Анодні процеси

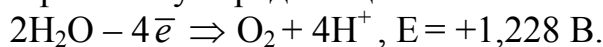
На аноді проходять реакції окиснювання відновлювачів, тобто віддача електронів і, в першу чергу, на аноді повинні реагувати речовини, що мають найбільш негативний потенціал.

Розрізняють електроліз з *інертним анодом і активним анодом*. *Інертним анодом називається матеріал, що не окиснюється в ході електролізу* (Au, Pt, графіт та інші). *Активним називається анод, матеріал якого може окиснюватись в ході електролізу* (Cu, Zn, Fe та інші). На аноді при електролізі водних розчинів відбувається електрохімічне окиснювання води з виділенням кисню:

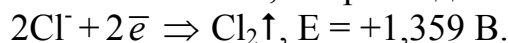
У лужному середовищі:



У кислому чи нейтральному середовищі:



При великих густинах струму може виділятися на нерозчинному аноді в безкисневих кислотах аніони галогенів, наприклад:



Аніони типу SO_4^{2-} ($E > 2\text{В}$) розряджатися не можуть.

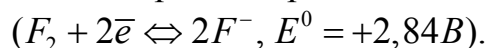
У випадку *активного анода* можливе проходження процесів:

а) окиснювання води з виділенням O_2 ;

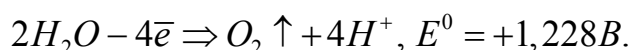
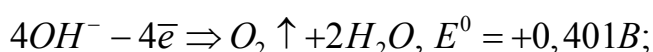
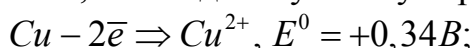
б) розряд аніона;

в) окиснювання металу анода (анодне розчинення).

З цих трьох буде відбуватись той, який енергетично найбільш доцільний. Фтор одержують електролізом розплавлених фторидів:

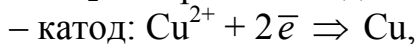


Мідь розчиняється легше, ніж вода в лужному середовищі і кислоті:



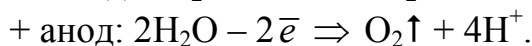
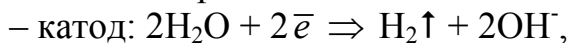
10.1.3 Приклади електролізу водних розчинів солей

1. CuCl_2 з інертним анодом:



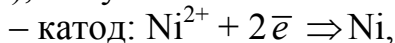
+ анод: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \Rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$ (якщо водний розчин, то вода буде окиснюватись до O_2).

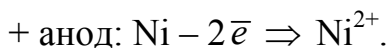
2. K_2SO_4 з інертним анодом:



3. NiSO_4 з нікелевим (розчинним) анодом.

Потенціал Ni (-0,25В) більш позитивний, ніж водневого електрода (-0,41В), тому:



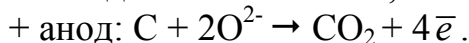
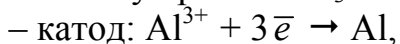


10.1.4 Одержання і рафінування Al і Cu

Практично немає жодної галузі, де б не застосовувався електроліз: одержання H_2 , O_2 для теплових і атомних електростанцій, одержання металів з руд, здійснення різних покриттів, очищення (рафінування) тощо.

10.1.5 Відновлення алюмінію

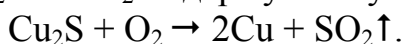
Активні метали, в тому числі Al, одержують електролізом розплавів. Сировиною служить боксит. Щоб Al_2O_3 проводив електричний струм, його розчиняють у кріоліті Na_3AlF_6 , тоді розплавлену суміш електролізують:



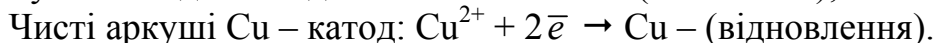
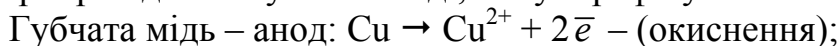
Оскільки Al має більшу густину, ніж розплав Al_2O_3 у кріоліті, то метал збирається у нижній частині електролізеру. Метод називається іменем його винахідника Чарльза Хола (1863-1914). Раніше Al одержували відновленням натрію або калію, тому він був дуже дорогим.

10.1.6 Рафінування міді

Як було зазначено вище, мідь окиснюється легше, ніж вода. Спочатку з мідних колчеданів CuFeS_2 або Cu_2S одержують губчасту мідь:



Вона містить домішки Ag, Au, Zn, Fe та інші. Домішки знижують електропровідність губчастої міді, тому її рафінують.



Срібло і золото розчиняються гірше на аноді. Вони випадають на дно електролізеру і там збираються у вигляді мулу. Таким способом, наприклад, у США отримують велику кількість золота.

Гальваностегія – нанесення шляхом електролізу на поверхню виробів шарів інших металів для запобігання корозії, а також у декоративних (дизайнівських) цілях. Сюди відносяться: хромування, оцинковування, нікелювання, сріблення і золочення, олов'янування. Деталь, яка підлягає захисту, опускають у розчин металу, яким її необхідно покрити і приєднують до негативного полюса (катода).

Гальванопластика – процеси одержання точних металевих копій з рельєфних предметів електроосадженням металу. Шляхом ГП виготовляють матриці, прес-форми, радіотехнічні схеми, типографські кліше, фольгу, копії творів мистецтва, хвилеводи, труби, рефлектори, сопла й інші. Перед нанесенням металевої плівки деталь змащують роздільною речовиною для запобігання міцного зчеплення копії.

10.2 Кількісні аспекти електролізу

10.2.1 Закони Фарадея

Електроліз описується законами Фарадея.

I закон Фарадея: Маса виділеної на електродах речовини прямо пропорційна кількості пройденій через систему електрики:

$$\Delta m = \frac{ItM(E)}{F}, \quad (10.1)$$

де $M(E)/F=k$ – електрохімічний еквівалент. При цьому $F=96500$ Кл/моль – заряд одного моля електронів: $F=e \cdot N_A$; $I \cdot t = Q$ (Кл) – кількість електрики.

II закон Фарадея: При сталій кількості електрики маси прореагованих речовин відносяться між собою як їхні хімічні еквіваленти:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad \text{або} \quad \frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} = \dots = \frac{m_n}{E_n} = \text{const}. \quad (10.2)$$

Для виділення одного моля еквівалента будь-якої речовини потрібно пропустити один Фарадей електрики, тобто $F=96487$ Кл/моль або $F=26,8A \cdot \text{год}$.

10.2.2 Вихід за струмом

Якщо в системі виділяється кілька речовин разом з необхідною нам речовиною, то на цю речовину приходится тільки частина з всієї електрики. Частка загальної кількості електрики на виділення однієї з речовин називається **виходом речовини за струмом**:

$$B_j = \frac{Q_j}{Q} \cdot 100, \text{ інколи } \xi = \frac{m_{\text{експ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \quad (10.3)$$

де Q_j – кількість електрики на перетворення j -тої речовини;
 Q – загальна кількість електрики.

10.2.3 Поляризація

У процесі електролізу завжди виникає деяка різниця потенціалів між електродами, що направлена протилежно тій, яку ми прикладаємо ззовні. Вона виникає в результаті того, що виділення продуктів електролізу приводить до утворення гальванічного елементу, наприклад, при електролізі водного розчину CuSO_4 із платиновими електродами відбувається виділення Cu на катоді і O_2 – на аноді. Це призводить до того, що електролітична ванна перетворюється в гальванічний ланцюг $\text{Cu}/\text{CuSO}_4/\text{O}_2/\text{Pt}$, ЕРС якої протидіє електролізу й зумовлює поляризацію електродів.

Є **хімічна** (вищенаведена) і **концентраційна поляризація**, викликана різними концентраціями електроліту біля анода і катода. Для знищення цієї поляризації вводять деполяризацію (перемішування розчину, додання речовини тощо).

10.2.4 Потенціал розкладання і перенапруга

Найменша різниця потенціалів, необхідна для проведення даного процесу електролізу, називається **потенціалом розкладання**. У більшості випадків необхідно застосовувати більшу різницю, ніж ЕРС зворотного ланцюга. Це називається **перенапругою**. Таким чином, перенапруга дорівнює різниці між напругою на електродах і ЕРС гальванічного елемента, що відповідає зворотній реакції. Велика перенапруга отримується при виділенні Fe, Ni, Co. Величина поляризації, необхідна для проходження даного електродного процесу з визначеною швидкістю, називається перенапругою. Наприклад, перенапруга виділення водню на різних металах різна, тому що різна їхня каталітична активність до процесу відновлення іонів водню. Поляризація тим вища, чим більша густина струму. Виникнення поляризації зумовлене уповільненням окремих стадій електрохімічного процесу, повільним підведенням реагентів у електронний простір, внаслідок внутрішнього опору й інших факторів.

10.3 Електрохімічні перетворювачі (хемотрони)

Хемотрони – прилади й окремі пристрої, що виконують роль діодів, сенсорів, інтеграторів, запам'ятовувальних пристроїв, засновані на процесах перетворення електричної енергії в хімічну. Заряди в хемотронах переносяться іонами. Тому, вимірюючи тим чи іншим способом кількісну зміну речовини, можна знайти кількість електрики, тобто інтегрувати електричні сигнали.

Електрохімічна реакція повинна бути: а) оборотною $\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (анод) і $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ (катод), б) єдиною. Таким вимогам відповідають деякі реакції, потенціали яких знаходяться між водневим і кисневим електродами. Це, наприклад:

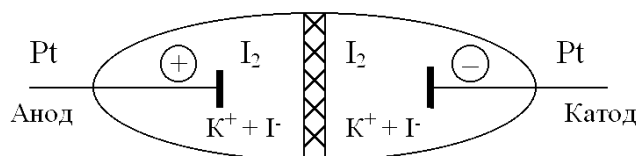
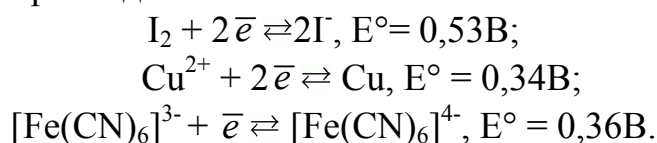


Схема
хемотронного інтегратора
на системі йод-йодид

Лічильник призначений для визначення кількості пройденої електрики. При пропусканні струму через інтегратор будуть відбуватись реакції:

На катоді (-): $\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$;

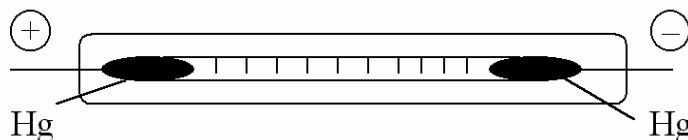
На аноді (+): $2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2$.

Відтак, анодна ділянка зафарбовується в червоно-коричневий колір.

У зв'язку з цим змінюються концентрації йоду в анодному та іонів йоду в катодному просторі. Замірявши зміну, можна визначити і кількість

електрики.

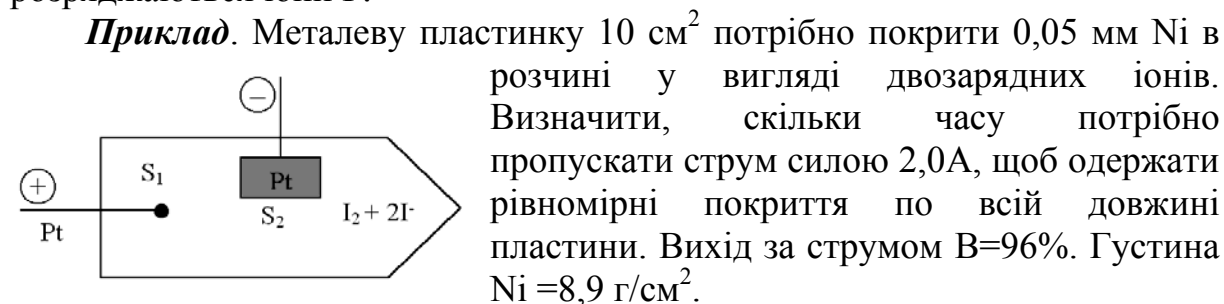
Заміряють ЕРС за допомогою фотоколориметрії. Інтегратори можуть також використовуватися як лічильники часу. При протіканні струму один електрод Hg розчиняється, а інший збільшується. Якщо проградувати шкалу то можна враховувати час після увімкнення інтегратора.



Хемотрони можна використовувати і як керовані опори. Якщо відбувається окиснювання міді, тобто опір служить анодом, то товщина міді зменшується й опір міді зростає. Якщо відновлюється Cu, то проміжний шар зменшується й опір спадає. (Мемістор – комірка пам'яті).

Хемотронні діоди. Концентрація йодиду більша, ніж йоду ($C_{KI} / C_{I_2} > 50$). Площа $S_2 > S_1$ у $10^3 \div 10^4$ разів. Така комірка вводиться в ланцюг змінного струму низької частоти під напругою 0,3В.

Струм в комірці визначається точковим електродом S_1 і проходить в основному в прямому напрямку, тобто відбувається його випрямлення й комірка працює як діод. Точковий електрод є у вигляді анода і на ньому розряджаються іони I^- .



Приклад. Металеву пластинку 10 см^2 потрібно покрити 0,05 мм Ni в розчині у вигляді двозарядних іонів. Визначити, скільки часу потрібно пропускати струм силою 2,0А, щоб одержати рівномірні покриття по всій довжині пластини. Вихід за струмом $\eta = 96\%$. Густина Ni = 8,9 г/см².

Розв'язування. Загальна площа пластинки дорівнює 200 см^2 .

Отже, об'єм покриття $200 \cdot 0,005 = 1 \text{ см}^3$. З врахуванням молярної маси

Ni $\rightarrow M = 58,69 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, знаходимо молярну масу його еквівалента:

$$E_{Ni} = \frac{A}{B} = \frac{58,69}{2} = 29,35 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Тоді для одержання одного еквівалента (29,35г) речовини необхідно один Фарадей електрики, тобто 96500 Кл/моль або 26,8 А·год, а для одержання 8,9 г відповідно:

$$29,35 \text{ г} \rightarrow 26,8 \text{ А} \cdot \text{год}$$

$$8,9 \text{ г} \rightarrow x$$

$$x = 8,12 \text{ А} \cdot \text{год} \text{ чи з урахуванням неповного виходу за струмом:}$$

$$8,12 \cdot 96\% = 8,46 \text{ А} \cdot \text{год}$$

З врахуванням І закону Фарадея знаходимо:

$$M = \frac{I \cdot t \cdot E}{F} \rightarrow t = \frac{m \cdot F}{I \cdot E} = \frac{8,9 \cdot 26,8}{2 \cdot 29,35} \cong 4 \text{ год і } 14 \text{ хв.}$$

10.4 Корозія і методи запобігання корозії

Корозія – це руйнування металів в результаті їх фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем, після чого метали окисляються до небажаних на практиці сполук. Корозія – процес самовільний і проходить зі зменшенням енергії Гіббса. Теплота, що виділяється в результаті корозії, розсіюється в навколишнє середовище.

Корозія наносить непоправний збиток у вигляді приблизно п'ятої частки національного видобутку металів кожної країни, особливо приморських. За механізмом проходження корозійного процесу розрізняють **хімічну і електрохімічну корозії**.

10.4.1 Хімічна корозія

Вона характерна для середовищ, що не проводять електричний струм. **При хімічній корозії відбувається пряма гетерогенна взаємодія металу з окиснювачем навколишнього середовища.** Розділяють на:

- а) газову (гази і пари при високих температурах);
- б) рідинну хімічну корозію в агресивних неелектролітах.

Газовій корозії підлягає арматура печей, деталі двигунів внутрішнього згоряння, лопатки газових турбін і ін. У результаті на поверхні металу утворюються оксиди, сульфід й ін. При цьому електрони металу переходять до окиснювача:



$\Delta G \leq 0$ для більшості металів.

Метали взаємодіють з F_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S і іншими агресивними газами. Швидкість хімічної корозії залежить від характеру захисної плівки, від чого залежить подальша дифузія агресивного агента в метал.

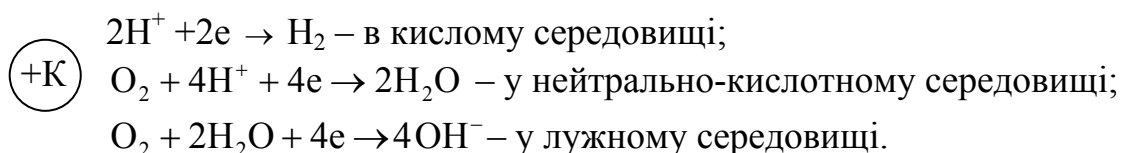
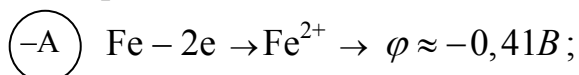
10.4.2 Електрохімічна корозія

Електрохімічною корозією називається руйнування матеріалу в результаті електрохімічної дії розчинів електролітів і зовнішнього середовища. Електролітами є розчини солей, кислот, і основ, а також морська вода, ґрунтова вода, вологе повітря, що містить CO_2 , SO_2 , O_2 і ін. Цей вид корозії відзначається відсутністю в ній зовнішнього ланцюга. Хімічна енергія реакції окиснювання металу передається лише у вигляді теплоти.

Як бачимо, **кисень повітря й іони H^+** – найважливіші окиснювачі, що викликають електрохімічну корозію металів. Якщо ϕ^0 процесу у нейтрально-кислотному середовищі дорівнює 0,8В, то розчинений у воді кисень

може окиснити ті метали, потенціал яких менше, ніж 0,8В, тобто усі метали верхньої частини таблиці до Ag. Потенціал φ^0 для процесу в кислому середовищі дорівнює -0,41В, тоді іони водню можуть окиснити тільки метали верхньої частини таблиці до кадмію. Отже, іони водню менш сильніші окиснювачі, ніж O_2 .

Наприклад:



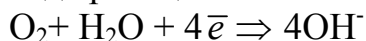
Корозійний процес полягає в роботі величезного числа мікрогальванічних елементів на поверхні металу, тобто катодних і анодних ділянок. Корозія з поглинанням O_2 і H_2 , точніше H^+ називається **кисневою і водневою деполяризацією** відповідно.

Електрохімічна корозія розділяється на види:

а) **атмосферна**, тобто корозія у вологому повітрі, що утримує агресивні добавки (CO_2 , SO_2 і інші);

б) **корозія в ґрунті** (ґрунтова) – метал стикається з вологою ґрунту, що містить розчинене повітря. В залежності від властивостей і складу ґрунтових вод, швидкість корозії може бути різною;

в) **аеративна (аераційна) корозія** (або нерівномірний доступ повітря) – де доступ повітря мінімальний, ті ділянки кородують сильніше, тому що при великій кількості повітря йде реакція:



і метал підлучується, тобто злегка пасивується.

г) **контактна**, коли два метали з різними потенціалами стикаються в будь-якому водному середовищі. При цьому метал з більш негативним потенціалом поляризується анодно і кородує сильніше.

д) **місцева, локальна** і т.д.

10.4.3 Методи захисту металів від корозії

1. **Легування** – до складу металу вводять компоненти, що викликають пасивацію металу. Це Cr, Ni, W. Деякі компоненти підвищують жароміцність металу: Al, Si, Cr, тобто ці домішки при високих температурах ($t > 1300^\circ$) створюють захисні шари.

2. **Металеві покриття** є захисними. Це Zn, Cd, Al, Ni, Cu, Cr, Ag і ін. До **катодних покриттів** відносяться ті, потенціали яких мають вищі значення, ніж потенціал основного металу. Для сталі – це Ni, Cu, Ag. Однак при ушкодженні покриття йде інтенсивно корозія, тобто основний матеріал перетворюється в анод і розчиняється. **Анодні покриття** мають більший електронегативний потенціал, ніж основний метал. Це ще називається-

ся **протекторним захистом**. Для сталі – це Zn, Al, Mn – протектори.

3. **Лакофарбові ізолювальні покриття** (емалі, лаки, фарби, пластики тощо).

4. **Обробка корозійного середовища** – видалення із середовища розчиненого кисню чи додання до цього розчину інгібіторів (NaNO_2 , хром і дихромат калію, фосфат натрію і деякі органічні речовини). Молекули їх переводять його в пасивний стан.

5. **Хімічна обробка металу** – утворення на ньому оксидних плівок (оксидування, воронування). Це роблять, занурюючи виріб у ванни з концентрованим розчином лугу, у яку додані окиснювачі, NaNO_2 та ін.

6. **Електрохімічний захист** – здійснюється приєднанням до коняк-рукції металу, що захищається, або протектора, або за рахунок прикладеного ззовні струму. **Катодний захист** – це коли виріб під'єднується до негативного полюса зовнішнього джерела струму – до катода, а сталевий брухт – до анода. При цьому допоміжний електрод розчиняється. Якщо допоміжний електрод має більший негативний потенціал, ніж основний, то цей вид захисту називається **протекторним**. Застосовується в підводних човнах, водних резервуарах тощо. Цей вид захисту може бути від блукаючих струмів (від впливу лінії електропередач та ін).

7. **Раціональне конструювання виробу** (виключення швів, компонентів різних металів, щілин і т.под.).

ЛЕКЦІЯ 11. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

11.1 Основні поняття

Серед відомих у наш час 111 елементів періодичної таблиці більша частина (більш ніж 80) – метали. Вони поділяються на дві великі групи: Fe і сплави на його основі (сталі, чавун) називаються чорними металами, а решта (Al, Mg, Cu, Ni, W, Zn, Mo, Au, Ag, Pt та ін.) і їх сплави – кольорові метали. Крім того, розрізняють ще:

- легкі (Mg, Be, Al, Ti) мають низьку густину;
- легкоплавкі (Sn, Zn, Pb) мають температури плавлення 195°C , 232°C , 327°C , відповідно;
- тугоплавкі (W, Nb, Ta) $T_{\text{пл.}} > 1000^\circ\text{C}$;
- благородні (Ag, Au, Pt) з високою корозійною стійкістю;
- уранові (актиніди);
- рідкоземельні (лантаноїди) та ін.

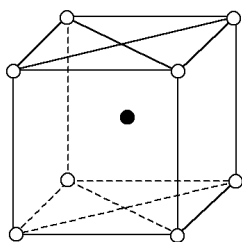
Усі ці метали, будучи конструкційними матеріалами, у тій чи іншій мірі застосовуються в енергетиці, електротехніці, радіоелектронній промисловості, будівництві й інших галузях. І важко уявити сучасне життя без використання металів.

Метали – це при звичайних умовах тверді тіла (окрім ртуті) з координаційною структурою.

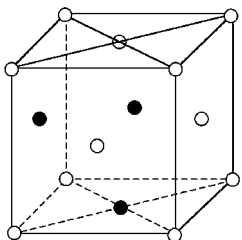
Хімічний зв'язок у них має свої особливості й описується з позиції зонної теорії. Однак їй передувала модель вільних електронів. Згідно з нею валентні електрони, тобто ті, які знаходяться на зовнішній оболонці атома (вони мають найбільшу енергію) і можуть легко вступати у взаємодію в металевих кристалах, узагальнюються. При цьому утвориться іонний кістяк з катіонів, поміщений у так званий “електронний газ”. Енергія зчеплених часток у рамках цієї моделі визначається перевагою енергії кулонівської взаємодії між катіонами і електронами, енергією відштовхування електронів за рахунок кінетичної енергії і катіонів за рахунок іонної взаємодії, причому останній внесок невеликий.

Таким чином, стійкість металу, що являє собою іонно-електронну систему, визначається електричною взаємодією між позитивно зарядженими іонами і колективізованими електронами. Така взаємодія між іонним кістяком і електронним газом називається **металевим зв'язком**.

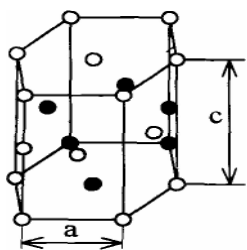
Енергія металевого зв'язку – це енергія, яку необхідно затратити, щоб роз'єднати металевий кристал на його складові елементи – атоми або іони.



а) **об'ємострична кубічна гратка. Координаційне число**, тобто число атомів, що знаходяться на найближчій відстані від даного атома, дорівнює $K_q = 8$. Тому $Q_{\text{оцк}} = 68\%$ (це Li, Na, K, Fe_α, Rb, Ni та ін.).



б) **гранецентрична кубічна гратка:**
 $K_q = 12$, $Q_{\text{гкц}} = 74\%$ (це Al, Ca, Fe_γ, Mb, Cu, Ag, Au, Pt).



в) **гексагональна щільно спакowana гратка:**
 Це шестигранна призма.
 $K_q = 12$, $Q_{\text{ггп}} = 74\%$.
 Це (Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn і ін.)
 $c/a = 1,633$ – атоми спакovanі найбільш щільно,
 де c – висота призми; a – параметр гратки.

Енергія металевого зв'язку від 100 до 400 кДж/моль (1eВ/молекулу = 23,06 ккал/моль до 96,5 кДж/моль). Для порівняння:

- іонний $\approx$ до 600 кДж/моль;
- ковалентний $\approx$ до 1000 кДж/моль;
- водневий $\approx$ до 50 кДж/моль;

- Ван-дер-Ваальсівська взаємодія $\approx$ до 15 кДж/моль.

Усі метали – тіла полікристалічні і атоми (іони) у них розташовані строго закономірно з утворенням просторової кристалічної ґратки. Кристалічні ґратки металів можуть бути різних типів, але найбільш часто зустрічаються.

11.2 Зонна теорія хімічного зв'язку в металах

Хімічний зв'язок у зонній теорії розглядається як багатоцентровий зв'язок з дефіцитом електронів. Ця теорія використовує уявлення про локалізовані електрони в періодичному полі іонів (остова). У вільних атомах електрони розташовуються на енергетичних рівнях, що утворюють дискретний спектр, тобто рівні, які, у свою чергу, розщеплені на окремі підрівні.

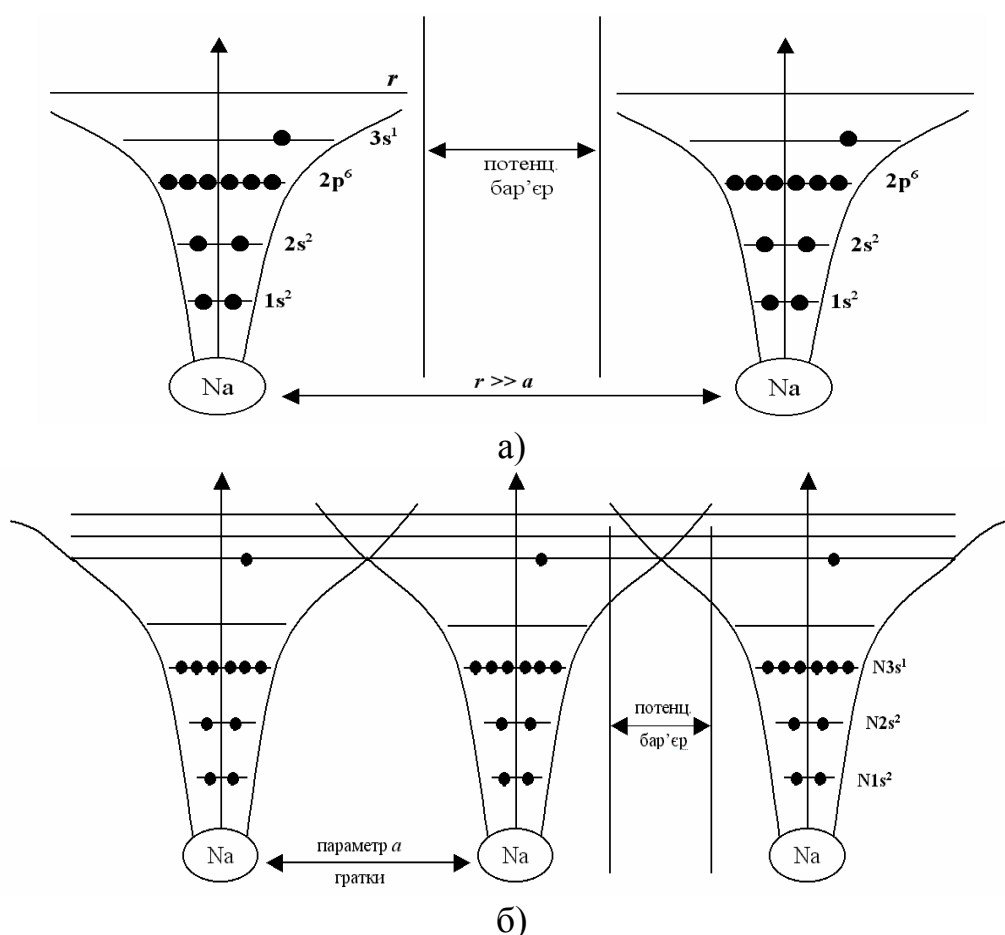


Схема енергетичних рівнів окремих атомів (а) і речовини (б)

На $3s$ -підрівні знаходиться 1 електрон і тому він укомплектований наполовину. Отже, що при зближенні атомів Na, кожний з них попадає в сильне поле своїх сусідів. Зі схеми видно, що хвильові функції $3s$ -електронів перекриваються настільки сильно, що утворюють електронну хмару практично рівномірної щільності, внаслідок чого такі електрони з

рівною імовірністю можуть бути виявлені в будь-якому місці кристала. Це означає, що, на відміну від локалізованих на окремих атомах електронів, ці електрони набувають здатності переміщатися по кристалу і стають “вільними”.

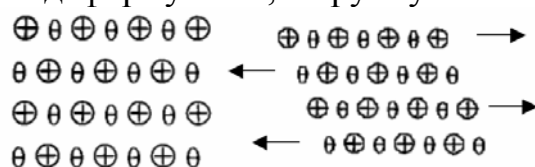
11.3 Утворення енергетичних зон

Взаємодія атомів при утворенні кристалічних ґраток приводить до перетворення енергетичних рівнів вільних електронів в енергетичні зони кристала, що складаються з N -станів. Наприклад, s -підрівні зони здатні вмістити кількість $2N$ електронів. Енергетичні зони відділені одна від одної забороненими зонами. Якщо зона провідності частково заповнена електронами або вона перекривається з валентною зоною, то це стосується металів. У протилежному випадку, тобто коли зона провідності порожня, то це або напівпровідники, або діелектрики. Якщо енергія забороненої зони дорівнює або менше $0,1$ еВ – це метали (провідники), якщо $0,1-3$ еВ – напівпровідники; більше 3 еВ – ізолятори (діелектрики).

11.4 Фізичні і хімічні властивості металів

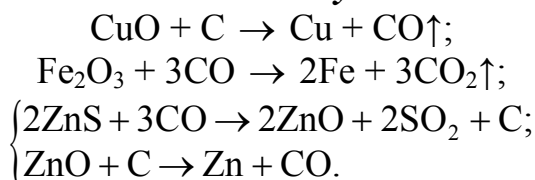
Метали характеризуються унікальними властивостями: ковкість; пластичність; висока електропровідність; висока теплопровідність; при низьких температурах явище надпровідності; при високих температурах ріст опору і зменшення провідності; твердість; блиск (у високодисперсному стані, як правило, чорні); анізотропія; термоелектронна емісія та ін.

Пластичність, тобто здатність піддаватися деформації при різних температурах, не руйнуючись. Завдяки цій властивості метали піддаються куванню, прокатці, витягуванню в дріт, штампуванню і т.д. Пластичність – це коли при механічному впливі на тверде тіло хоч і окремі шари його кристалічних ґраток зміщаються відносно один одного, але відбувається лише деякий перерозподіл електронного газу, а розриву хімічних зв'язків не відбувається. Метал деформується, не руйнуючись.



Зрозуміло, що значні електропровідності і теплопровідності металів теж зумовлені можливістю вільного руху електронів зони провідності. Наприклад, Ag і Cu як чудові провідники, мають і найбільш високу теплопровідність. У хімічному відношенні всі метали характеризуються порівняною легкістю віддачі валентних електронів і, як наслідок, здатністю утворювати позитивно заряджені іони і виявляти тільки додатне окиснення. У зв'язку з цим, **метали у вільному стані – відновники**. Інша здатність

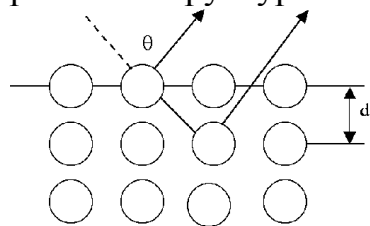
металів – це їхні великі розміри в порівнянні з атомами неметалів. Тому зовнішні електрони знаходяться на значній віддалі від ядра і мають низькі потенціали іонізації. Значне число металів у природі знаходиться у вигляді сполук з іншими елементами. Тільки деякі з них знаходяться в самородному стані (Au, Pt і ін.). Метали найчастіше добувають з руд, що містять оксиди, сульфіді, карбонати й ін. Одержання металів з руд складає задачу **металургії**. Найважливіший спосіб одержання металів з руд заснований на **відновленні їхніх оксидів вугіллям або CO**, наприклад:



Є й інші способи одержання металів з мінералів і руд: гідрометалургійний, флотаційний, магнітний, металотермічний та ін.

Високочисті метали одержують методами: перегонки у вакуумі, зонної плавки, термічного розкладання тощо.

Внутрішня будова металів вивчається, головним чином, за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Це засновано на дифракції й інтерференції рентгенівського випромінювання на кристалічних ґратках.

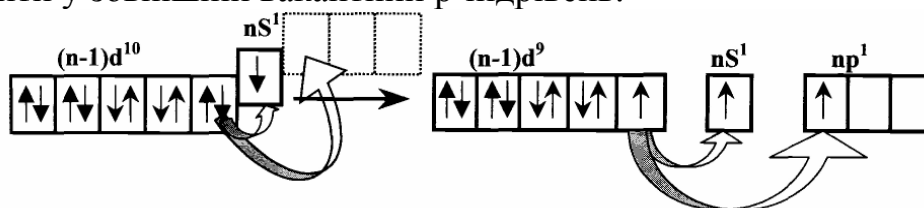


За умовою Вульфа-Брегга: $n\lambda = 2d \sin \theta$, де n – ціле число; d – параметр ґраток. При цьому на виході спостерігається посилення (інтерференція) випромінювання за рахунок того, що в різницю ходу вміщується ціле число довжин хвиль довжиною λ .

Є й інші методи вивчення: метод фізико-хімічного аналізу, порошковий метод, електронографія та ін.

11.5 Хімічні властивості d-елементів I групи

Елементи підгрупи міді (Cu, Ag і Au). Електронна формула $(n-1)d^{10}s^1$. Наявність одного неспареного електрона у зовнішньому електронному шарі атома пояснює валентність (1). При цьому сполуки срібла в такому стані – стійкі. “Провал” зовнішнього s-електрона на передзовнішній d-підрівень завершує його забудову $(n-1)d^{10}s^1$. Але він при збудженні може переходити у зовнішній вакантний p-підрівень.



Тому для Cu, Ag і Au характерні дво- і тривалентні сполуки: Cu_2O , AgCl , $\text{AuCl} - \text{I}$

CuO, CuSO₄ – II
 AuCl₃ – III

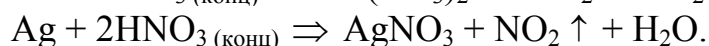
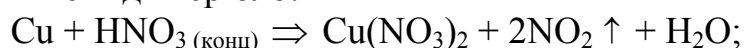
Вони надзвичайно пластичні і характеризуються найбільшою електропровідністю і теплопровідністю $t_{плCu}=1083^{\circ}C$, $t_{плAg}=960,8^{\circ}C$, $t_{плAu}=1063^{\circ}C$.

11.6 Взаємодія металів з кислотами

K, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Кислота	Окисник	Продукти відновлення	Які метали взаємодіють
конц. HCl розб.	H ⁺	H ₂ ↑	Всі метали, що стоять лівіше H ₂
розб. H ₂ SO ₄ конц.	H ⁺	H ₂ ↑	Всі метали, що стоять лівіше H ₂
	S ⁺⁶	SO ₂	Малоактивні метали від Ni до Pt (Fe, Co, Cr – пасивуються)
		S, H ₂ S	Активні метали до Cr
розб. HNO ₃ конц.	N ⁺⁵	NO	Малоактивні метали від Cr до Pt
		N ₂ O, N ₂ , NH ₄ NO ₃	Активні метали до Cr
	N ⁺⁵	NO ₂	Всі метали крім Pt і Au (Al, Cr, Fe, Co, Ni – пасивуються)

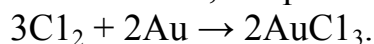
З розбавленими HCl і H₂SO₄ Cu, Ag і Au не взаємодіють. HNO₃ розчиняє мідь і срібло:



Золото розчиняється тільки у “царській горілці”:



Всі розчинні сполуки Cu, Ag і Au – отруйні!!! На повітрі мідь покривається зеленувато-сірою плівкою основних карбонатів (CuOH)₂CO₃.
 Всі три метали взаємодіють з галогенами, наприклад:



Всі вони легко утворюють комплексні сполуки з координаційними числами 2 і 4, а мідь у аквакомплексах і 6. Чиста мідь застосовується для виготовлення проводів в електротехніці та ін.

Велике значення мають сплави на основі міді:

- латунь (55% Cu, 45% Zn) – труби, радіатори, конденсатори, ювелірні вироби;

- бронзи (мельхіор ~70% Cu, 20-30% Ni – решта Mn, Fe);

- нейзильбер – 5-35% Ni, 13-45% Zn, 20% Cu);

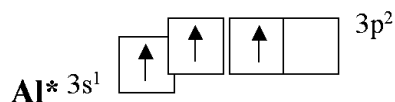
- константан – 50% Cu, 40% Ni, 1,5% Mn) – низький коефіцієнт опору;

- копель – 50% Cu, 43% Ni, 0,5% Mn) – термопари.

Є алюмінієві бронзи (5-10% Al), берилієві бронзи (пружини) та ін.

11.7 Хімічні властивості Al

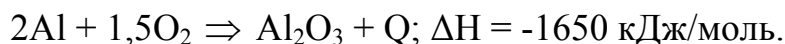
Al – елемент III групи і III періоду. Електронна конфігурація має формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.



Звідси видно, що Al може проявляти валентність 1. Однак вона для нього не характерна. У більшості стійких сполук він тривалентний (тобто це його збуджений стан):

Він займає четверте місце по розповсюдженню у природі (після O, H і Si). Основна маса в алюмосилкатах: польові шпати, слюди, боксити, глиноземи і т.п. Al – срібисто-білий, легкий і надзвичайно пластичний метал з високою тепло- і електропровідністю ($4 \cdot 10^{-5} / \text{Ом} \cdot \text{см}$ і $t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$).

Al – хімічно активний з галогенами і з киснем:



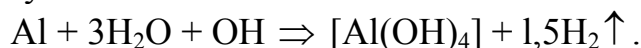
На повітрі він покривається тонкою плівкою Al_2O_3 , що послаблює його блиск. Тому на нього не діють концентровані H_2SO_4 і HNO_3 .

Взаємодія Al з розчинами кислот:



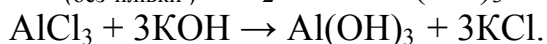
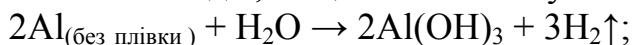
(аквакомплекс)

та з розчинами лугів:

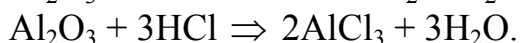
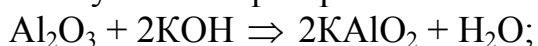


(гідроксиалюмінат)

Сплавленням Al_2O_3 з Cr_2O_3 отримують штучні рубіни, які застосовують в лазерах. Крім того, Al_2O_3 застосовують як діелектрик. З водою він взаємодіє, якщо зняти плівку:



Сполуки Al амфотерні:



Алюмокалієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – протрава при дублінні шкіри. З Al отримують сплави:

дюралюміній (94% Al, решта Cu, Mg, Mn, Fe і Si)

силумін (85-90% Al, 10-14% Si, решта Na).

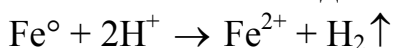
11.8 Стисла характеристика хімічних властивостей заліза

Найбільш характерна валентність заліза – II і III. Залізо після Al найбільш розповсюджений метал у природі із всіх металів, що використовує людство. Щорічно людство використовує понад 500 млн. тонн заліза. Fe – блискучий сріблисто-білий метал. Всі метали сімейства заліза притягуються магнітом. Температура плавлення $t_{\text{пл}} = 1536^{\circ}\text{C}$.

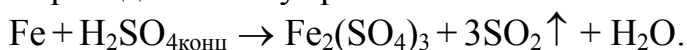
Реакція утворення іржі: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

При калінні Fe_2O_3 перетворюється у Fe_3O_4 .

Залізо легко взаємодіє з кислотами, витісняючи H_2 :



Концентрована HNO_3 пасивує Fe, а концентрована H_2SO_4 середньої сили переводить його у тривалентний:



Fe розчиняється у HCl будь-якої концентрації з виділенням H_2 .

FeO – лужний оксид, Fe_2O_3 – амфотерний оксид, Fe_3O_4 – кислотний оксид.

При дії KCN на його солі утворюється білий осад:



При цьому у надлишку KCN утворює жовту кров'яну сіль:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – цей аніон чутливий на Fe^{3+} .



Сульфат заліза (залізний купорос) утворюється при розчиненні у розбавленій кислоті: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$ – зелені кристали.

Як і CuSO_4 , його застосовують у боротьбі з шкідниками, а також при виготовленні фарб. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – жовті кристали. Сульфати Fe, як і FeCl_3 , застосовують як коагулянти. FeCl_3 застосовують також для травлення металів.

Залізо отримують із руд відновленням його оксидів вугіллям. Сплав заліза (96%) + (4%) C – називається чавун. Сталь – 2% C, ковке залізо – лише 0,3% C. Феромагнітні властивості заліза: сердечники трансформаторів і електродвигунів, у обчислювальній техніці – реле пам'яті тощо.

ЛЕКЦІЯ 12. ХІМІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

12.1 Основні поняття

Напівпровідниками називаються речовини, які за своєю електричною провідністю займають проміжне місце між металами та ізоляторами. На відміну від металів напівпровідники можуть складатися з атомів зв'язаних ковалентним зв'язком (Ge, Si, SiC і т. д.), тобто мати атомну

кристалічну ґратку. Велика кількість органічних та неорганічних напівпровідникових сполук є також кристалами з іонною та молекулярною ґраткою (галогеніди, лужні оксиди металів та ін). У металів електропровідність дорівнює $10^7 \div 10^8 \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}}$, а в хороших діелектриках –

$10^{-14} \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}}$. Напівпровідники займають проміжне положення і їх питомий опір може складати від 10^{-3} до 10^{-17} Ом·м. При цьому ширина забороненої зони не більше 3eВ (≈ 290 кДж/моль). Зрозуміло, що причиною таких великих значень електропровідності є наявність вільних носіїв зарядів, тобто вільних електронів. Але це ще не достатня умова високих провідних властивостей. З точки зору зонної теорії, це можливо при наявності в їх енергетичному спектрі енергетичних рівнів, укомплектованих електронами частково. Тому, не зважаючи на те, що в діелектриках також є електрони, що вільно переміщуються, відсутність у них таких зон робить їх непровідниками (ізоляторами). Тобто за величиною забороненої зони всі тіла ділять на метали, напівпровідники і діелектрики. До діелектриків відносять тіла з порівняно широкою забороненою зоною. У типових з них, як було вказано вище, $E_g > 3\text{eВ}$. Так, у Al_2O_3 – 7 eВ і т.д. При абсолютному нулі валентна зона у них укомплектована повністю, а зона провідності – пуста. Тому при $T=0$ К, власне, напівпровідники, як і діелектрики, мають нульову провідність. При підвищенні T в результаті термічного збудження електронів валентної зони частина з них набуває енергію достатню для переходу у зону провідності. При цьому на їх місці в валентній зоні з'являються вільні рівні, на які, в свою чергу, можуть переходити електрони, що лежать нижче валентної зони. При прикладенні зовнішнього поля до кристала напівпровідника в ньому виникає направлений рух електронів зони провідності і валентної зони. Кристал стає провідником.

З цього випливають такі **висновки**.

1. Провідність напівпровідника являє собою провідність збудження, тобто вона з'являється тільки під дією зовнішнього фактора (T , $h\nu$ та ін.);

2. Розподіл на напівпровідники та діелектрики умовний: алмаз при кімнатній температурі – діелектрик, а при $T > 1000$ °С є напівпровідником. MgO – діелектрик в видимому діапазоні довжин хвиль, а в ультрафіолетовому – вже напівпровідник і т. д.;

3. Сумарний потік всіх електронів валентної зони, яка має один або кілька станів, еквівалентні потоку однієї (або кількох) частинок з позитивним зарядом;

4. В металах струм переносить електронний газ, а в напівпровідниках – це електрони, які вириваються з атомів чи молекул кристалічної ґратки в результаті збудження.

12.2 Домішкові напівпровідники

Які б чисті напівпровідники не були, в них завжди присутні домішки, які мають свої домішкові рівні. Ці рівні можуть розташовуватися як в дозволених, так і в забороненій зоні. Припустимо, що в кристалі Si або Ge частина їх атомів заміщена п'ятивалентним миш'яком As. Ge і Si мають гратку типу алмазу. Для встановлення зв'язку з цими сусідами As використовує чотири електрони, а п'ятий рухається в його полі і може відриватися від нього і перетворюватися в електрон провідності, тобто вільно пересуватися по кристалу. Тому такі п'яті електрони і складають донорні рівні. Тобто домішки, що є джерелом електронів провідності, називаються **донорними**, а джерелом дірок в валентній зоні – **акцепторами**. Приклад акцепторної домішки Ge чи Si – це In, B, що притягують електрони в Ge або Si і на їх місці з'являються дірки.

12.3 Хімічні властивості напівпровідників

Напівпровідники умовно поділяються на прості речовини (елементарні напівпровідники) і їх хімічні сполуки (складні напівпровідники). У наш час відомі кристалічні модифікації тринадцятиох хімічних елементів, які мають хімічні властивості напівпровідників. Всі вони знаходяться в головних підгрупах III-VII груп періодичної системи хімічних елементів, а саме:

III – B

IV – C, S, Ge, Sn

V – P, As, Sb, Bi

VI – S, Se, Te

VII – I

Як було вище зазначено, всіх їх пов'язує ковалентний або близький до ковалентного характер хімічного зв'язку. Ширина забороненої зони залежить від енергії цих зв'язків і структури кристалічної ґратки. Структура елементарних напівпровідників підпорядковується так званому “правилу октету”, згідно з яким кожний атом має найближчих сусідів. Наприклад, координаційні числа Si і Ge = 4.

Широке застосування на сучасному етапі мають різноманітні напівпровідникові сполуки типу: $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{IV}$ і ін, в кристалічній ґратці яких на кожний атом приходить таке ж число електронів, як і в кристалах простих речовини IV групи, тобто з тетраедричною структурою, наприклад: GeAs, InSb, AgI. Напівпровідникові властивості мають так звані ізоелектронні сполуки, наприклад: AlSb, GaSb, InSb (зв'язок в цих сполуках має іонно-ковалентний характер). В останній час широке розповсюдження отримали напівпровідникові матеріали на основі оксидів: Cu_2O , Fe_2O_3 , MgO , сульфідів: PbS , ZnS , селенідів: $PbSe$, $HgSe$; телуридів: $PbTe$, Bi_2Te_3 . Велику роль відіграють складні системи напівпровідників: $CdTe$ –

HgTe; PbTe–SnTe, склоподібні сплави, органічні напівпровідники типу бутадієн, хлорофіл та багато інших речовин.

12.4 Методи отримання найчистіших напівпровідників

1. Метод витягування монокристалу з розплаву (метод Чохральського).
2. Електрохімічні методи.
3. Хроматографічні методи.
4. Екстракційні.
5. Кристалізаційні та ін.

Отримання кремнію і германію

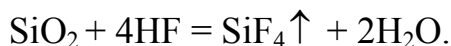
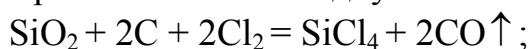
1. $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$;
2. $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$;
3. $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$;
4. $\text{SiO}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
5. $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} = \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$.

12.5 Хімічні властивості кремнію і германію

Si малоактивний. Кислоти (за винятком HNO_3 і HF) не діють на нього.

Луги діють: $\text{Si} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$.

Кремній активно з'єднується з галогенами:



Характерним є те, що напівпровідники виявляють в основному амфотерні властивості. Кремній і германій – елементи підсистеми. Їх електронні оболонки мають такі конфігурації:

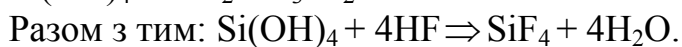
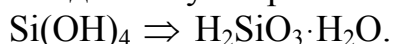
Si – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ – всього електронів 14

Ge – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ – всього електронів 32.

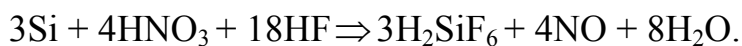
Тому кремній і германій можуть бути двовалентними і чотиривалентними.

Їм характерна sp^3 -гібридизація, коли Si і Ge IV-валентні, тобто тетраедрична структура. В хімічних сполуках кремній може виявляти ступінь окиснення: +2, +4, -4. Найбільш стабільними є чотиривалентні сполуки.

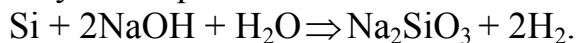
Кремній і германій виявляють амфотерні властивості. Ge більш схильний до металів, ніж Si, хоча вони обидва неметали. Наприклад: гідроксиди можуть проявляти як кислотні, так і лужні властивості:



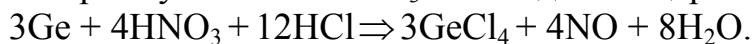
Солі кременевої кислоти – силікати – найбільш розповсюджені мінерали земної кори. Si реагує тільки з плавиковою кислотою і тільки в присутності сильного окисника (наприклад HNO_3):



З лугами кремній взаємодіє за схемою:

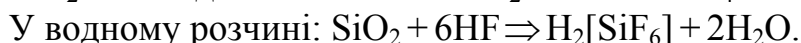
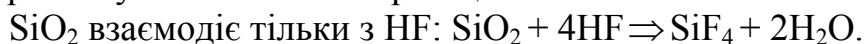


Ge крім суміші HF+HNO₃ взаємодіє і з “царською горілкою”:



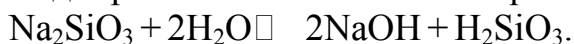
Якщо є окисник, то Ge реагує і з іншими кислотами, особливо Ge реагує з HNO₃ з отриманням H₂GeO₃. І Si, і Ge можуть утворювати як оксиди (SiO і GeO), так і діоксиди (SiO₂ і GeO₂). Найбільш стійкими є діоксиди T_{пл}(SiO₂)=1728 °C, T_{пл}(GeO₂)=1100 °C. В воді не розчиняється SiO₂, а GeO₂ розчиняється.

Кремнезем – твердий, прозорий для всіх довжин хвиль випромінювання. Значні електроізоляційні властивості: 10¹⁹ Ом·см. Він є самою розповсюдженою речовиною земної кори. Кварц і кварцове скло широко застосовується в напівпровідниковій техніці. Крім того, їх використовують в оптоелектроніці.

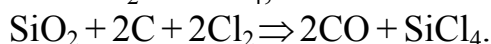
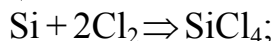


GeO₂ взаємодіє більш легко і з іншими кислотами. Отримують H₂[GeCl₆] і т.д., а з лугами, наприклад Na₂GeO₃.

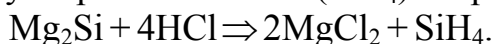
Водні розчини силікатів Na і германатів Na дають желеподібні гелі:



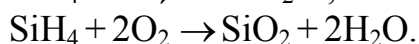
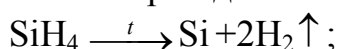
При нагріванні ці гелі старіють, тобто випаровується вода. Після 600°C залишаються кристалічні SiO₂ і GeO₂. Ge і Si легко вступають в реакції з галогенами:



Галіди безбарвні (за винятком жовтих іодидів), нестійкі. З воднем – Si і Ge утворюють силани (SiH₄) і германи (GeH₄):

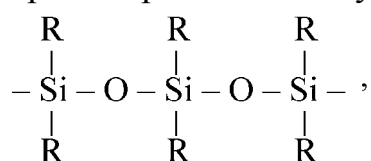


В напівпровідникових технологіях застосовують піроліз SiH₄:



З Нітрогеном можна здійснити прямий синтез при температурі t>1300°C і добути нітрид кремнію, який застосовується як діелектрик в польових транзисторах: 3Si + 2N₂ ⇒ Si₃N₄.

Кремній добре утворює кремнеорганічні сполуки:



до яких приєднуються різні органічні радикали (CH₃) і інші. Вони називаються силіконами або їх ще називають поліорганосилоксани. Часто органосилоксани розчиняють в толуолі, бензолі і т.д., отримуючи хороші рідкі

лаки, клеї, замазки тощо.

12.6 Властивості власних елементарних напівпровідників

Бор. Елемент *III групи*. Це речовина чорно-сірого кольору з металічним блиском. За твердістю Бор займає друге місце після алмазу $T_{пл}=2300^{\circ}\text{C}$. Ширина забороненої зони 1,58 еВ. При нагріванні Бору до $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ електропровідність його збільшується в 10^5 разів. Рухомість дірок в Борі більша, ніж електронів. В хімічному відношенні Бор малоактивний. В повітрі він згорає до B_2O_3 тільки лише при температурі 700°C . B_2O_3 розчиняється у воді до борної кислоти (H_3BO_3), солі якої легко отримуються. Бор розчиняється в “царській горілці”, в концентрованих і гарячих неорганічних кислотах. Він реагує з багатьма металами. При цьому утворюються бориди металів з високими температурами плавлення (більш 3000°C) і тому вони використовуються як катоди у електронно-променевих трубках, де потрібна велика потужність струму.

IV група. Крім Si і Ge, які були розглянуті раніше в силу їх унікальності та широкого застосування з напівпровідникових елементів мають також C і Sn.

Вуглець, Карбон. При звичайному тиску C має структуру графіту, атоми в якому розташовані окремими шарами, що є причиною сильної анізотропності. Хімічний зв'язок між шарами Ван-дер-Ваальсівський, а зв'язок між атомами в межах одного шару має ковалентний характер. Тому мікротвердість (3 кг/мм^2) графіту невелика. Жирність графіту пояснюється тим, що окремі шари як би ковзаються відносно один одного. $T_{пл}$ дорівнює 3800°C (це одна з найбільших температур плавлення серед всіх відомих речовин). Теплопровідність та електропровідність в залежності від напрямлення може коливатися в межах від 3000 до 1. Графіт використовують для виготовлення тиглів анодів при електролізі, стрижнів в атомних реакторах, олівців тощо.

Алмаз – ізолятор (за звичайних умов). Ширина забороненої зони до 5,6 еВ. Структура його стійка тільки при високому тиску (більше 10^5 атм.) і температурі (більше 1000°C) (штучні алмази). При нагріванні алмазу до 1400°C він переходить в графіт. Горить алмаз при температурі 800°C у кисні. При цьому утворюється CO_2 . Кислоти не діють ні на графіт, ні на алмаз. Вони розчиняються тільки в розплавах лугів і соди Na_2CO_3 , селітри KNO_3 , NaNO_3 .

Олово існує в двох модифікаціях: сіре олово – стійке тільки при температурі нижче $13,2^{\circ}\text{C}$. Вище цієї температури існує тільки біле олово. Біле олово при пониженні до вказаної температури розсипається до сірого порошку. Ширина забороненої зони 0,08 еВ. Застосовується в основному як матеріал для паяння.

V група: фосфор, миш'як, сурма і бісмут.

Фосфор має декілька алотропних модифікацій, основні з них: білий, червоний і чорний. При звичайній температурі стійким є червоний фосфор з моноклінною кристалічною ґраткою. При сублімації і конденсації парів червоного фосфору отримується білий фосфор – дуже активна речовина і надзвичайно сильна отрута. Білий фосфор завдяки деяким перетворенням стає червоним фосфором. Червоний фосфор – нетоксичний. При нагріванні червоного фосфору до 350 °С під тиском більше 200 кг·см² він перетворюється у чорний фосфор. Білий і червоний фосфор – ізолятори. Ширина забороненої зони 1,6 еВ (червоний) і 2,6 еВ (білий). Чорний фосфор $E_g=0,33\text{ еВ}$, він анізотропний та може виявляти навіть металічні властивості.

Миш'як, Арсен. Він має декілька кристалічних модифікацій. Найбільш стійкою формою є сірий миш'як, який має властивості металу. При 600 °С миш'як сублімує, але при поступовому охолодженні отримується чорний миш'як, який має властивості напівпровідників.

Сурма, Стибій. Це блискучий срібно-білий крихкий метал. Вона також має декілька модифікацій з діелектричними і напівпровідниковими властивостями, але всі вони нестійкі. Всі сполуки Р, As, Sb, Bi – токсичні.

Бісмут. Має металевий вигляд, електропровідний та крихкий. Він має так, як і Р, As, Sb, шарову структуру. Всі речовини цієї підгрупи утворюють собою тверді розчини з температурою плавлення 271 °С. Bi – метал, тому енергія забороненої зони близька до 0. Всі ці сполуки взаємодіють з нітратною кислотою, утворюючи: миш'як – миш'якову кислоту: H_3AsO_4 . Сурма – сурм'яну кислоту – HSbO_3 , бісмут в розбавленій HNO_3 дає $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2+\text{NO}$. Широко використовується сплав виду: 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd, температура плавлення якого в межах 60-70 °С (так званий “сплав Вуда”). Всі ці сполуки можуть проявляти ступені окиснення – 3,5. Похідні As застосовуються в сільському господарстві для боротьби з шкідниками культурних рослин. Наприклад: Na_3AsO_4 і т.д. (інсектициди). Використовується в стоматологічній практиці, при виготовленні кераміки і т.д.

VI група. Сірка, селен і телур.

Історія напівпровідникової техніки починається з виявлення напівпровідникових властивостей селену ще в 70-их роках позаминулого століття. Після (Si і Ge) Se є зараз найбільш розповсюдженим напівпровідниковим елементом.

Сірка. Існує в двох кристалічних модифікаціях – ромбічній і моноклінній. Ромбічна сірка стабільна при звичайних умовах. Це діелектрик, але при освітленні питомий опір спадає. Ширина забороненої зони 2,4 еВ. При нагріванні також питомий опір зменшується.

Селен. Добувають з відходів кольорової металургії і сірчанокислого виробництва. Se має багаточисельні поліморфні модифікації. Найстійкіша форма – сірий селен. $E_g=1,8\text{ еВ}$ – це напівпровідник. Його провідність зростає при освітленні в 1000 і більше разів. Тому його застосовують як світ-

лоприймальні фотодетектори і т.д.

Телур. Має тільки одну кристалічну форму з зигзагоподібним ланцюгом – так звана гексагональна модифікація. Телур – срібно-білий металопоподібний кристал. Він крихкий, легко розтирається в порошок. Його електрична провідність незначна, але при освітленні збільшується, тобто телур – напівпровідник – $E_g=0,35$ еВ. Аморфний телур – коричневого кольору і при 25 °С переходить в кристалічний. Se і Te утворюють ряд твердих розчинів. Se і Te утворюють спіральні ланцюги, які розташовані паралельно один одному. Атоми сусідніх ланок пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса, що є причиною незначних температур плавлення Se і Te. В результаті такої шарової структури Se і Te – анізотропні. Провідність Se завжди р-типу. Роль акцепторів тут відіграють дефекти ланцюгів. Провідність Te переважно n-типу. При низьких температурах р-типу. Через це Te може змінювати знак термоЕРС і тип провідності. При великому тиску Te повністю перетворюється у метал.

VII група

Йод. Він утворює молекулярні кристали, що складаються з молекул I_2 , пов'язаних між собою силами Ван-дер-Ваальса. Температура плавлення 114 °С, але навіть при кімнатній температурі розплавлений йод сублімує до кристалічного. Ширина забороненої зони 1,25 еВ. В результаті малої рухливості носіїв заряду в напівпровідниковій техніці практичного застосування не має.

12.7 Напівпровідникові сполуки в автоматичній, радіоелектроніці і телемеханіці

Як бачимо, число елементарних напівпровідників невелике і повною мірою задовольнити всі потреби напівпровідникової техніки не може. В той же час, кількість напівпровідникових сполук необмежена. Краще всього з цих сполук вивчені бінарні. При цьому напівпровідникові властивості мають більшість сполук металів з неметалами: оксиди, сульфід, селенід, нітрид, фосфід, карбід, силіцид і ін. Напівпровідникові властивості мають і деякі сполуки металів з неметалами або **інтерметаліди**: Mg_2Sn , $GaAs$, Mg_3Bi_2 , $ZnSb$ і ін. В основу класифікації напівпровідникових сполук згідно з положеннями А.Ф. Іоффе покладена природа хімічного зв'язку і ближній порядок розташування атомів в елементарній комірці атомів. Згідно з цим розрізняють напівпровідникові сполуки: ковалентні, іонні, іонноковалентні і молекулярні. Записують їх так: $A^{III}B^V$ (BN , $GaAs$, $InSb$); $A^{II}B^{VI}$ (BaO , CdS , $SrTe$, MgO); $A_2^{III}B_3^{VI}$ (Al_2O_3 , In_2Te_3).

12.8 Напівпровідники з ковалентним зв'язком

Це, в основному, **ізоелектронні ряди**, тобто бінарні сполуки інколи

між елементами одного періоду (GaAs – ZnSe – CuBr та інші). Властивості цих сполук близькі до напівпровідникових сполук четвертої групи. Тому ці сполуки ще називають *алмазоподібними*. В них тетраедричні ковалентні зв'язки дозволяють легко переносити електрони у твердому тілі, в результаті чого рухливість носіїв найбільша. Напівпровідникові властивості також мають більш складні сполуки з ковалентним зв'язком: CuFeS₂, ZnSiAs₂, EuO₄ і ін. Цінні властивості мають і сполуки типу A^{III}B^V. Хвильові функції електронів атомів A^{III} і B^V утворюють sp³-гібридизації. Тому вони мають аналогічні властивості (температура плавлення більше 1000°C, E_g = 0,5-5 eV і т.д.).

Добувають і отримують подібні сполуки, в тому числі A^{III}B^V синтезом елементів в вакуумі чи в середовищі інертного газу при температурі близькій до температури плавлення. Додання невеликих кількостей домішок до цих сполук більшою мірою змінюють їх властивості. Ці домішки в забороненій зоні утворюють свої акцепторні чи донорні рівні. Найбільш перспективним матеріалом тут є *арсенід галію*. Його застосовують в лазерах для виготовлення діодів, тунельних діодів, сонячних батарей. *Антимонід індію* (InSb) – велика рухливість носіїв заряду роблять цей матеріал незамінним для вимірювань магнітного поля. Ці матеріали застосовують ще для високочутливих детекторів ІЧ-випромінювання, фотоелементів. *Карбід кремнію* (SiC) – його властивості також схожі на властивості сполук четвертої групи або A^{III}B^V. Температура плавлення 2830 °C (тугоплавкі). Є декілька модифікацій (кубічна структура β SiC, гексагональна α SiC). Ширина забороненої зони 2,86 eV. В залежності від домішок може змінювати як колір, так і тип провідності. З нього виготовляють високотемпературні випрямлячі, діоди, детектори найвищих частот, варістори.

12.9 Напівпровідники з іонним і іонно-ковалентним зв'язком

Кристали з цим типом зв'язку є найбільш чисельна група напівпровідникових сполук. До них відносяться – *оксиди, сульфід, селенід, телурид, фосфід, нітрид, силіцид* та ін. Як було раніше сказано, що сульфід, селенід, телурид – це *халькогенід*. Серед всіх цих класів сполук є і діелектрики, і напівпровідники з металічними властивостями, але більшість з них – напівпровідники. Іонний зв'язок утворюється між атомами з різною електронегативністю, тобто між катіонами і аніонами. Тип іонної ґратки залежить від відносних розмірів катіона і аніона. У ковалентних кристалів взаємне розміщення атомів диктується тільки напрямком хвильових функцій валентних електронів. Структура реальних кристалів з іонно-ковалентним зв'язком залежить як від розмірів атомів, так і від вкладу ковалентних компонентів хімічного зв'язку. Іонний характер зв'язку у галогенідів і оксидів. Ковалентний характер зв'язку у боридів, нітридів і ін. І збільшення порядкових номерів елементів знижує температуру плавлен-

ня, зменшує енергію хімічного зв'язку і ширину забороненої зони.

12.10 Халькогеніди

Властивості їх різноманітні. В основному, вони мають ковалентний характер зв'язку. Ширина забороненої зони від сотих електрон-вольт до чотирьох електрон-вольт. Із збільшенням температури у багатьох халькогенідів зменшується рухливість носіїв струму, оскільки вони розсіюються на оптичних коливаннях ґратки за законом $U \approx T^{-5/2}$. Провідність їх залежить від домішок, причому роль донорів і акцепторів можуть відігравати стехіометричні дефекти кристалів. Більшість сульфідів, селенідів і телуридів мають ширину забороненої зони в межах 0,01 – 0,5 еВ. Всі вони застосовуються як високочутливі індикатори ІЧ-випромінювання. Охолодження фоторезисторів на їх основі зміщує фотопровідність в область довгих хвиль і збільшує чутливість вимірювальних приладів. При цьому значно зменшується фон від теплових переходів електронів. **Халькогеніди свинцю** – цінний матеріал для інфрачервоних лазерів, які можуть змінювати довжину хвилі, наприклад: у PbSe можна перестроювати довжину хвилі від 8,5 до 12 мкм. Це якраз приходить на довжину хвиль, які добре пропускає земна атмосфера. При цьому, деформуючи кристал звуковими хвилями, можна здійснити частотну модуляцію випромінювання.

Сульфід кадмію і цинку. Використовується як фоторезистор, чутливий до видимої області. Максимум чутливості – 0,52 мкм. Халькогеніди цинку і кадмію, леговані деякими металами, мають високі люмінесцентні властивості, тобто їх використовують як люмінофори. При цьому кількість і природа легованих домішок зміщує смуги випромінювання люмінесценції в кінескопах, відеотехніці тощо.

Телурид бісмуту (Bi_2Te_3) – найкращий термоелектричний матеріал, який використовується в основному для термоелектричних генераторів і холодильників. Він має ромбоєдричну і кристалічну структуру, яка складається з атомів, що розташовані перпендикулярно найбільшій діагоналі ромбоєдра, наприклад: -Te-Bi-Te-Bi-Te-Te-Bi-Te-Bi-Te-.

При цьому між шарами зв'язок слабкий, тобто характерна анізотропія. Ширина забороненої зони $\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 0,13$ еВ. При охолодженні E_g зростає. E_g дорівнює від 0,13 до $9,5 \cdot 10^{-5}$ еВ.

В основному Bi_2Te_3 – кристали р-типу, а якщо як домішку додати йод, то отримаємо кристали n-типу. На практиці застосовується не чистий Bi_2Te_3 , а сплави типу Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 чи Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 .

12.11 Природа явищ термоЕРС і Пельт'є

Якщо між контактами двох напівпровідників підтримується різниця температур, то в системі з'являється термоелектрорушійна сила:

$$V = \alpha_{12}(T_1 - T_2), \quad (12.1)$$

де T_1 і T_2 – температури гарячого і холодного сплавів термопар
відповідно, α_{12} – коефіцієнт Зеебека чи температура електрорушійної сили
між провідниками 1 і 2.

Явище Пельт'є зворотнє явищу термоЕРС: при проходженні струму в
колі, що складається з різних провідників, в місцях контактів виділяється
чи поглинається деяка кількість тепла, пропорційна величині електричного
заряду, що пройшов через контакт:

$$Q_{\Pi} = \Pi_{12}It, \quad (12.2)$$

де Π_{12} – коефіцієнт Пельт'є, який залежить від природи контактів
матеріалів. Між α і Π існує зв'язок, який встановлений Томсоном (1856):

$$\Pi = \alpha T. \quad (12.3)$$

Перше явище застосовується в термопарах для вимірювання
температури, а також термоелектрогенераторах, пристроях
безпосереднього перетворення теплової енергії в електричну.
Термогенератор являє собою систему термопар. Як сплави термопар
використовують $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ або Bi_2Se_3 . Друге явище використовується
в холодильній техніці. З допомогою багатокаскадних термопарних батарей
можна знижувати температуру холодних спайів до $-70 \div -90^\circ\text{C}$.

12.12 Халькогеніди як люмінофори. Люмінесценція

**Люмінофорами називаються речовини, які здатні випромінювати
світло під дією різного виду збудження.** Наприклад: в ЕПТ
люмінесціюють покриття при бомбардуванні їх електронами. Це явище
називається **катодолюмінісценцією**. Крім того, за способом збудження
люмінофори поділяються на класи.

1. Фотолюмінофори.
2. Електролюмінофори.
3. Рентгенолюмінофори і багато ін.

Люмінофори – це кристалічні речовини з низькою електропровідністю.

Механізм люмінесценції. Частина електронів кристалічної ґратки
збуджується пучком бомбардуючих електронів. Збуджений стан нестабі-
льний і електрони повертаються у свій стаціонарний стан. При цьому над-
лишок набутий в результаті збудження первинними електронами виділя-
ється у вигляді світлового випромінювання з певною довжиною хвилі. Від-
ношення енергії світлового випромінювання до всієї енергії, витраченої на
збудження, називається ККД люмінофору. ККД значно підвищується, як-
що в кристалічній ґратці вкраплені атоми чи іони деяких металів, які нази-
ваються **активаторами**. Атом активатора порушує симетричне розташу-
вання ґратки. В результаті в зоні неоднорідності значно зросте число збу-
джених електронів і тому збільшиться інтенсивність світлового випромі-
нювання, тобто збільшиться ККД. У сучасних люмінофорах ККД=10%.

Активатор може зміщувати і спектр люмінесценції. Якщо люмінесценція завершується за 10^{-8} сек, то це – **флуоресценція**, а коли проходить повільний спад люмінесценції – то це **фосфоресценція**.

Як правило, люмінесценцію задовільно описує закон Стокса (1852): “довжина хвилі світла люмінесценції більше довжини хвилі збуджуючого світла”:

$$h\nu = h\nu' + E, \quad (12.4)$$

де E – втрати енергії на теплові процеси. В природі спостерігаються винятки з правила Стокса, коли $\lambda' < \lambda$. В цьому випадку частина енергії надходить за рахунок енергії теплового руху атомів чи молекул люмінофора або за рахунок наявності метастабільних рівнів.

Люмінофори – не є монохроматичними випромінювачами, а мають деякий інтервал довжин хвиль. Частіше всього, люмінофори засновуються на ZnS, в який вводять різну кількість CdS, з яким ZnS утворює неперервний ряд змішаних кристалів зі всією гамою видимих кольорів. До них додають відповідні активатори, наприклад: Ag, Cu, Mn, Fe, Pb тощо.

Таблиця 12.1 Склад і властивості найбільш розповсюджених люмінофорів

Люмінофор	Хімічний склад	Колір світіння	λ , нм
БМ-4	[Zn, Cd]S-Ag і ZnS-Ag	Білий	-
УР-1	CaWO ₄	Синій	425
К-9	ZnS-Ag	Блакитний	450
К-35	Zn ₂ SiO ₄ -Mn	Зелений	525
К-74	[Zn, Cd]S-Ag	Зелений	529
Л-15	[Zn, Cd]S-Cu	Жовтий	550
Л-20	[Zn, Cd]S-Cu	Оранжевий	580
К-73	YVO ₄ -Eu	Червоний	619
К-77	Y ₂ O ₃ -Eu	Червоний	612

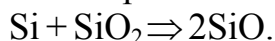
Сульфід Zn може існувати в двох модифікаціях: кубічній і гексагональній. При переході сфалериту в іншу модифікацію виникає зменшення параметрів ґратки, що тягне за собою збільшення частоти її власних коливань і спектр люмінесценції зміщується в сторону коротких довжин хвиль.

12.13 Люмінофори активовані Європієм

Це YVO₄-Eu, Y₂O₃-Eu і Cd₂O₃-Eu – досліджені недавно, дозволяють значно покращити якість червоних люмінофорів через хороший вихід світіння. Значення мають електронні переходи всередині іона Eu³⁺. Цей люмінофор утворюють спіканням найчистіших оксидів на основі Європію при температурі 1000÷1100 °С.

12.14 Застосування оксидів і ситалів

Оксиди – іонно-ковалентні кристали з переважно ковалентним зв'язком. Головний представник з них – це SiO_2 . Він зустрічається у вигляді мінералу – кварцу. Монооксид SiO отримують у вакуумі із механічної суміші мілкодисперсних порошоків Si і кварцу за реакцією:



Застосовують його в мікроелектроніці як діелектрик плівкових конденсаторів, для захисних покриттів та ін.

SiO_2 – кристал кварцу, що являє собою гігантську полімерну молекулу, яка складається з окремих тетраедрів, в якому кожний атом Si оточений чотирма атомами кисню, а кожний атом кисню здійснює містковий трицентровий зв'язок.

Кварц має велику твердість, високу температуру плавлення 1628°C , а також хімічну стійкість. Застосування мають і інші оксиди – це геміоксид міді. Використовуються як напівпровідникові випрямлячі, фотоелементи. ZnO – напівпровідник n-типу, коли є домішки, наприклад, самого Zn . Використовуються як люмінофор, терморезистор тощо.

Ситали – це склоподібні матеріали, отримані шляхом повного стимулювання кристалізації скла спеціально підбраного складу. Вони займають проміжні положення між звичайним склом і керамікою. На відміну від скла ситали непрозорі. Орієнтовний узагальнений склад ситалів приведений в таблиці 12.2.

Таблиця 12.2 Орієнтовний узагальнений склад ситалів

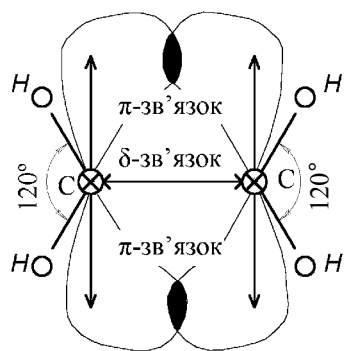
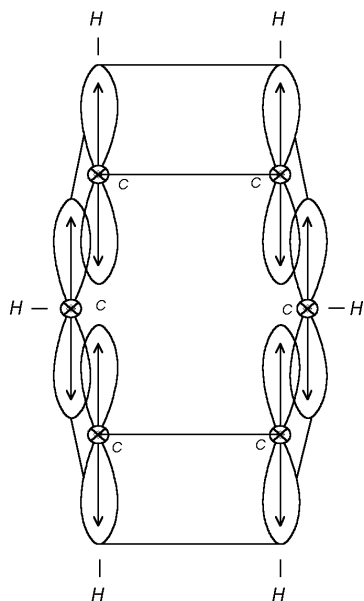
Вид / %	SiO_2	TiO_2	B_2O	Al_2O_3	MgO	Li_2O	K_2O
Фотоситали	65-82	-	-	5-20	-	7-15	3-4
Термоситали	40-56	9-17	18-30	-	5-14	-	-

Технологія отримання ситалів складається з декількох операцій: спочатку виготовляють скломасу, потім піддають двоступінчатій термічній обробці при температурі $500-700^\circ\text{C}$ і $900-1100^\circ\text{C}$. На першій стадії виникає утворення зародку кристалізації. На другому етапі здійснюється розвиток кристалічних фаз. В основному, ситали – щільні матеріали білого і світло-коричневого кольору. Міцні, малий температурний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкі, і хімічно стійкі. Ситали використовують для підкладок мікросхем.

12.15 Полікор

Це композиційний матеріал на основі 96% оксиду алюмінію. З нього виготовляють керамічні підкладки для гібридних інтегральних схем, на основі товстоплівкової технології. Поверхня підкладки повинна бути не ни-

жче 12-14 класу чистоти обробки для тонких плівок і не нижче 8-10 класу — для товстих плівок.



12.16 Напівпровідники з молекулярним типом кристалічної ґратки

Їх багато, близько 3 млн. Більшість з них ізолятори з напівпровідниковими властивостями.

Електричні властивості органічних напівпровідників використовуються для пояснення процесів фотосинтезу, механізму кольорового бачення, біокатолізу та інших біологічних явищ.

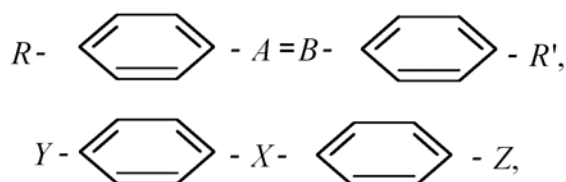
Виникнення електропровідності пов'язане з наявністю в органічних сполуках так званих π -електронів. Наприклад, у метані (CH_4) характерна Sp^3 -гібридизація, як і у випадку кристала алмазу чи кремнію. В етилені характерна Sp^2 -гібридизація ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), це подвійний зв'язок і т. д. Особливо великий **ефект спряження**, який характерний для ароматичних вуглеводнів, як, наприклад, бензол, в якому всі шість зв'язків однакові. У спряжених системах електрони вже нелокалізовані на окремих атомах, а належать до всієї взаємодіючої системи, тобто ці електрони стають ніби вільними та можуть проявляти напівпровідникові та частково металічні властивості в органічних напівпровідниках.

До органічних напівпровідників відносяться також нафталін (C_{10}H_8), індиго, хлорофіл та ін. Використовуються як фоторезистори, індикатори ІЧ-випромінювання, лазерні матеріали з повільною перебудовою частот, рідкі кристали та ін.

12.17 Рідкі кристали (мезоморфні, проміжні)

Це речовини, які мають структурні властивості рідини і кристалу одночасно. Відкриті ще в 1888р. Ф.Рейнітцером і О.Леманом. Існують десятки тисяч різновидів. Поділяються на термотропні і ліотропні.

Термотропні — створюються при термічному впливі на речовину. Це, наприклад, похідні ароматичних вуглеводнів, що містять лінійні і циклічні угруповання, які чергуються (бензольні кільця) :



де R і R' – короткі, гнучкі ланки, а зв'язок A=B – подвійний чи потрійний;

X → –CH=N–, –CH₂–CH₂–, –HC=CH–, –C≡C– і ін;

Y і Z можуть бути галогени, аміногрупи, алкільні й інші угруповання.

Ліотропні рідкі кристали утворюються при розчиненні деяких речовин у певних розчинниках, наприклад: ліпіди, білки, ДНК, мило, чорнило і т.д. В залежності від характеру розташування стрижнеподібних молекул розрізняють три основних типи рідких кристалів.

1. **Смектичні.**
2. **Нематичні.**
3. **Холестеричні.**

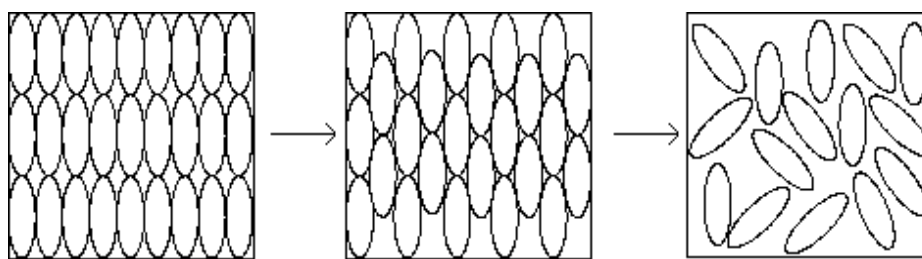
Виникнення життя на Землі не обійшлося без участі рідких кристалів. Усі клітинні мембрани живих організмів включають речовини, здатні утворювати рідинно-кристалічні структури (білки м'язової тканини, структури яєчників, сперми, крові та інші). Область існування рідких кристалів, особливо термотропних, має певний температурний інтервал, наприклад бензолокислий холестерин:

Розплав кристалу → 145°C → рідкий кристал → 179°C → ізотропна рідина

мутна рідина

прозора

Характерна анізотропія електричних, оптичних, магнітних властивостей.



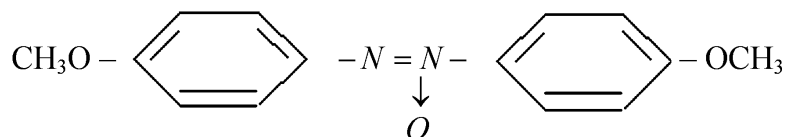
Твердий стан

Рідинно – кристалічний

Ізотропна рідина

стан

Приклад структурної формули рідкого кристалу (4,4'-азоксианізол):



Також “молекули-стрижні” намагаються завжди встати в одному напрямку, тобто упаковуються більш упорядковано. В міру росту температури ступінь упорядкованості зменшується і може зникнути повністю.

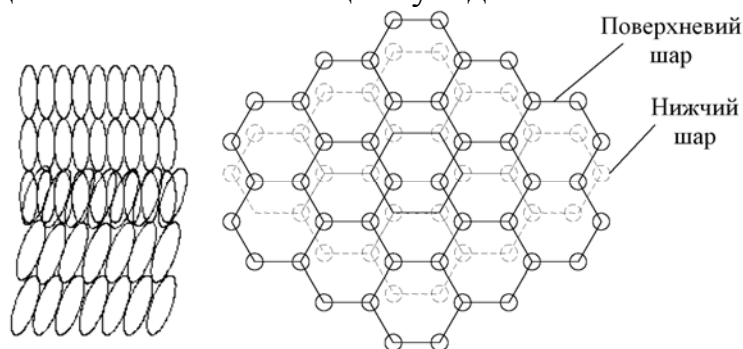
Рідкі кристали характеризуються невеликою в'язкістю, що дає мож-

лівість легко орієнтувати молекули за допомогою малих електричних чи магнітних полів. Невеликий порядок у рідких кристалах з наявністю в них флуктуацій і оптичних мікронеоднорідностей, з чого випливає сильне розсіювання світла (приблизно в 10^6 разів більше, ніж звичайними ізотропними рідинами). В зовнішньому електричному полі всі молекули вибудовуються прямо і поперек напрямку поля чи в залежності від значення їх поляризуємості. При цьому пропускання світла різко зростає.

12.17.1 Сметичні рідкі кристали

Молекули в них розташовуються шарами. Причому молекули в цих шарах можуть бути нахилені до сметичної площини. Товщина шарів приблизно дорівнює довжині молекул $0,0002 \div 0,0004$ мкм.

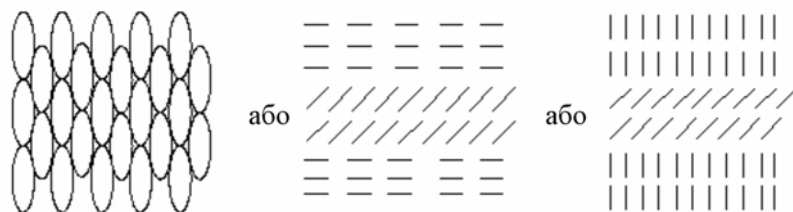
Подібно рідині, кристал легко тече уздовж шарів. Відповідно до законів термодинаміки при нагріванні всі речовини плавляться, а при охолодженні затвердівають. Сметики в цьому відношенні виняток з правил.



При повільному охолодженні періодичне розташування шарів зникає і сметик стає нематиком, тобто відбувається плавлення кристала. Якщо їх піддати сильному тиску уздовж шарів, то вони теж плавляться. Вплив випромінювання на сметик викликає помутніння кристала. Сметики анізотропні. Вони за своїми властивостями трохи нагадують графіт. Тому окремі шари можуть “плисти” один відносно одного.

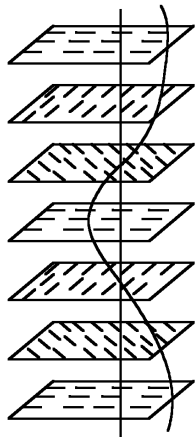
12.17.2 Нематичні рідкі кристали

Їхні молекули можуть обертатися навколо довгих, а іноді і коротких осей і навіть переміщуватися в просторі.



Осі молекул строго паралельні одна одній. Цим пояснюється сильна анізотропія нематиків. Тонка пластина нематика поляризує світло, перетворюючи його в лінійнополяризований чи навіть в еліптичний. Під дією світла відбувається переорієнтація молекул, внаслідок чого змінюється і його подвійнопроменеве заломлення (у 40 разів вище, ніж у квар-

ці). Із збільшенням температури подвійнопроменеве заломлення знижується. Нематики не здатні повертати площину поляризації. Багато з нематичних кристалів дихроїчні, тобто вони по-різному поглинають звичайні і незвичайні промені. Це використовується в промисловості для виготовлення поляроїдів.



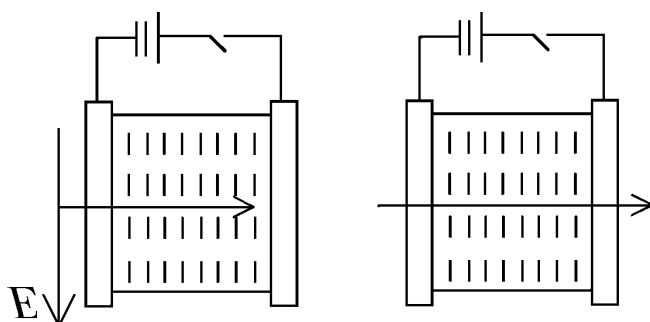
12.17.3 Холестеричні рідкі кристали

Це різновид нематичного. Його структура нагадує Вавілонську вежу. Це шари, повернені у вигляді спіралі. Кристал вільно тече уздовж шарів. Холестеричну спіраль часто називають “*твіст*”-структурою (англ. – крутіння). Цим пояснюється незвичайно висока оптична активність холестеричних кристалів.

Холестерики обертають площини поляризації подібно кварцу, цукру, тільки в 1000 разів сильніше. Спіралі холестериків можуть бути спрямовані за годинниковою та проти годинникової стрілки. Товщина одного шару 0,2 мкм. Зв’язок у шарі слабкий, тому невелике випромінювання розпрямляє спіраль і холестерик стає знову нематиком і світлом, як олівцем, можна малювати на плівці холестерика.

На зміну температури холестерик відповідає, як хамелеон, змінюючи забарвлення. У процесі нагрівання зменшується крок спіралі, що призводить до зменшення довжини хвилі відбитого випромінювання (у синю область) і навпаки – при охолодженні червоніє. У зв’язку з цим, холестерики застосовують як термоіндикатори.

12.17.4 Застосування рідких кристалів в автоматичі, радіоелектроніці і телемеханіці



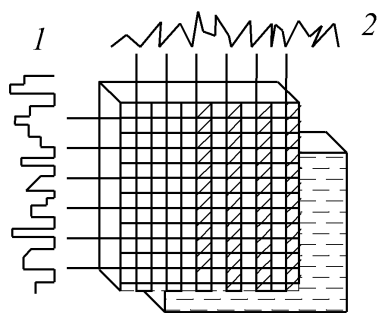
Прикладене до рідких кристалів електричне поле повертає оптичну вісь кристала, тобто переорієнтовує молекули. Це явище зміни оптичних властивостей під дією електричного поля називається “*ефект Фредерікса*”.

У холестеричних кристалах електричне поле розкручує спіраль, перетворюючи в нематичний. Це явище називають “твіст-ефект”.

Аналогічно поведуться рідкі кристали й у магнітному полі.

Рідкі кристали використовують у пристроях вимірювання й обробки інформації, модуляторах світла, оптичних затворах, дефлекторах, керованих фільтрах, перетворювачах частот, лазерах на кристалах, як індикатори температури, для пристроїв запису і збереження інформації, у цифрових

індикаторах (приклад – годинник), плоских телевізорах на основі рідких кристалів, де немає високовольтного джерела напруги, а замість ЕПТ – рідкокристалічний екран. Він складається з двох скляних пластин. Між ними зазор з рідкокристалічних шин. На ці шини наносять прозорі електроди. Створюється подоба матриці електродів. На горизонтальні електроди подаються збуджуючі (1) імпульси, на вертикальні – інформаційні (2). При подачі імпульсів у кристалі починає діяти “ефект Фредерікса”. Рідкокристалічні екрани вже широко використовуються у практиці, зокрема для виробництва сучасних телевізорів та комп’ютерів.



ЛЕКЦІЯ 13. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ми розглядали на минулих лекціях властивості металів, напівпровідникових матеріалів. Не менш актуальними для практики сьогодення є полімери або їх ще називають **високомолекулярні сполуки**.

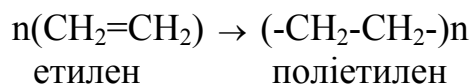
ВМС – сполуки з молекулярною масою від декількох тисяч до мільйонів структурних одиниць. Вони побудовані з величезної кількості елементарних ланок (мономерів), що повторюються.

Внаслідок великої молекулярної маси макромолекул полімери мають специфічні властивості і тому виділяються в окрему групу хімічних сполук. Відрізняють **природні** (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, природний каучук), **синтетичні**, що отримуються шляхом синтезу низькомолекулярних сполук (капрон, нейлон, поліетилен і т.д.) та **штучні**, що утворюються в результаті хімічної обробки природних високополімерних сполук (наприклад, похідні целюлози).

13.1 Методи отримання полімерів

Синтетичні методи отримання високополімерів діляться на методи **полімеризації** і **поліконденсації**.

Полімеризація – процес, в результаті якого молекули мономера сполучаються (з’єднуються один з одним) при допомозі ковалентних зв’язків шляхом послідовного приєднання. При цьому у молекулі мономеру повинні бути кратні зв’язки або циклічні угруповання. За рахунок цих зв’язків (або розкриття циклів) можуть утворюватись вільні валентності, за допомогою яких мономері сполучаються у макромолекули. Наприклад:

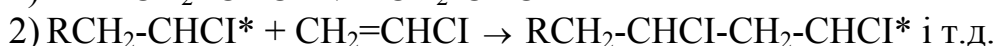


В термодинамічному плані, процес полімеризації супроводжується виділенням теплоти, зменшенням вільної енергії Гіббса, тобто цей процес самовільний і екзотермічний, оскільки розрив подвійних (чи потрійних) зв'язків з утворенням одинарних веде до зменшення енергії системи. Однак, без дії зовнішніх факторів (температури, каталізатору, тиску і інших ініціаторів) полімеризація або не йде зовсім, або йде повільно.

Полімеризація – це ланцюгова реакція. В залежності від характеру активних частинок ініціатора відрізняють **радикальний** та **іонний** тип полімеризації. **При радикальній полімеризації процес ініціюється вільними радикалами** через ряд стадій, а саме: 1) ініціювання (або утворення активних центрів); 2) ріст ланцюга; 3) передавання або обрив ланцюга. Частіше всього ініціаторами утворення активних центрів, тобто радикалів, є пероксиди, азосполуки ($-N=N-$) або інші з послабленими зв'язками.

Наприклад: пероксид бензоїлу (або хлористий бензол).

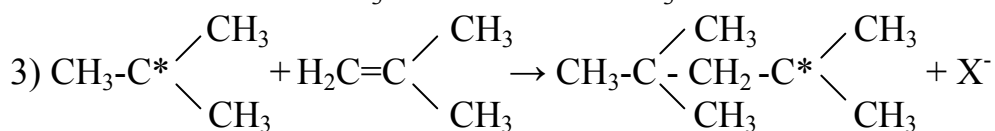
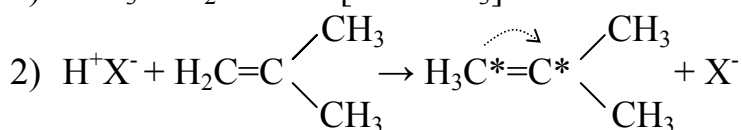
$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO^*$ – можна позначити через R^* . Отже, при полімеризації хлорвінілу цей процес можна зобразити так:



У стадії обриву ланцюга утворюється малоактивні радикали, які вже не здатні ініціювати процес. Вони називаються **інгібіторами**. Передавання і обрив ланцюга може відбуватися на різних етапах, тому макромолекули полімерів мають різну молекулярну масу, тобто вони полідисперсні. За допомогою цього методу (радикальної полімеризації) отримують у промисловості більшість важливих полімерів, а саме: полівінілхлорид, полістирол, поліетилен, поліакрилат і інші різні сополімери.

При іонній полімеризації роль активних центрів відіграють аніони і катіони. Ініціаторами катіонної полімеризації служать електроноакцепторні сполуки або катіонні каталізатори, наприклад: H_2SO_4 , HCl , BF_3 , $AlCl_3$, $Pb(C_2H_5)_4$ і ін., тобто вони електронофільні (притягують до себе електрони). Тому при взаємодії каталізатора з молекулами мономера, що має, наприклад, подвійний зв'язок, цей зв'язок поляризується і переходить сам у стан катіона. Так полегшується процес полімеризації, особливо у розчинах. Ініціаторами аніонної полімеризації відповідно використовують електронодонорні речовини, наприклад: лужні метали і т.д.

Наприклад: ініціатор поляризується таким чином:



(розвиток ланцюга)

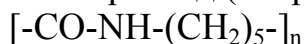
Обрив може відбуватись при приєднанні на деякому етапі аніона (X^-). В наш час досить активно розробляються регулятори полімеризації – речовини, що дозволяють отримати макромолекули необхідних розмірів, або з тим чи іншим (заданим просторовим положенням радикала (**стереорегуляторні полімери**)). Такі **стереоспецифічні каталізатори** дозволяють творити “воістину чудеса” при синтезі білків тощо.

При полімеризації важливим є кількість мономерних ланок або структурних одиниць, які знаходяться у одній макромолекулі. Вона визначається **ступенем полімеризації P** . Зрозуміло, оскільки полімери полідисперсні, то можна тільки охарактеризувати середнє значення P .

Поліконденсація – синтез полімеру із сполук, що містять дві або більше функціональних груп, який супроводжується утворенням ще й низькомолекулярних сполук типу (H_2O , HCl , NH_3 , CH_2O тощо). Склад елементарної ланки полімеру при поліконденсації відрізняється від складу вихідного мономеру. Поліконденсація сполук з двома функціональними групами (біфункціональні сполуки) називається лінійною, а з трьома і більше функціональними групами – тривимірною. Наприклад: реакція отримання капрону. Вихідним мономером є амінокапронова кислота:



Кінцевим продуктом буде полі-Е-капроамід (капрон):



Оскільки в процесі полімеризації поряд з високомолекулярними утворюються низькомолекулярні продукти, то вони можуть взаємодіяти між собою і призвести до гідролізу або розчеплення ВМС, тому їх потрібно весь час відводити із реакційного середовища.

Поліконденсація – процес ступінчатий і її, як правило, проводять або у розчині, або у розплаві, або на міжфазній межі як гетерогенний процес. Методом поліконденсації отримують капрон, поліуретани, полісілоксани, смоли, нейлон та ін.

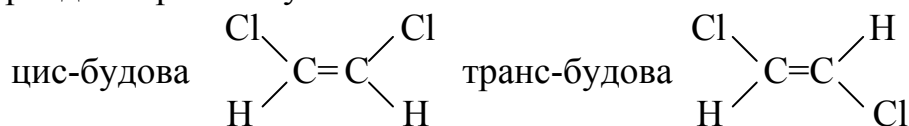
13.2 Будова полімерів

Макромолекули полімерів можуть бути:

- а) **лінійними** (наприклад, поліетилен);
- б) **розгалуженими** (силоксани);
- в) **сітчасті** (або тривимірні – каучук, смоли та ін.).

Форма макромолекул впливає на структуру і властивості полімерів.

При цьому лінійні і розгалужені макромолекули через властивість атомів і груп атомів обертатися навколо парних зв'язків постійно змінюють свою просторову форму, тобто конформуються. Наприклад, цис- і трансізомерія дихлоретилену:

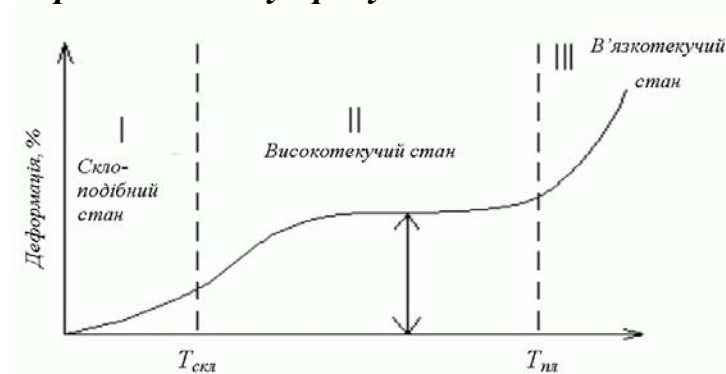


Ця властивість забезпечує гнучкість макромолекул, здатність їх до скручування. Тому для лінійних і розгалужених полімерів характерний високоеластичний стан, тобто здатність до зворотньої деформації під дією зовнішніх механічних сил. Вони також мають термопластичні властивості, тобто здатність розм'якшуватися при нагріванні і затвердівати при охолодженні без хімічних перетворень (фазові переходи).

Чим менша довжина ланцюгів, тим менша еластичність (каучук – ебоніт). Лінійні макромолекули можуть мати і регулярну структуру і нерегулярну. Перше – це повторюваність у просторі у певній послідовності і розташування у певному порядку (натуральний каучук, поліетилен). Більшість полімерів знаходяться у аморфному стані. Для аморфних полімерів, у свою чергу, характерні три стани:

- а) **склоподібний** (низькі температури);
- б) **високоеластичний** (звичайні температури);
- в) **в'язкотекучий** (високі температури).

Для визначення температурних меж існування цих станів вивчають залежність деформації полімеру від температури, на основі якої будують **термомеханічну криву**:



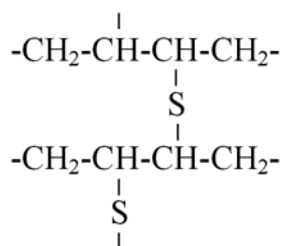
I – склоподібний стан. Полімер поводить себе як пружне тіло. Рух макромолекул відсутній. Твердість зростає.

II – високоеластичний стан. Полімер здатен до зворотних деформацій. Характерна рухливість ланок і гнучкість макромолекул.

Цей стан існує у деякому інтервалі температур $T_{\text{скл}}$ - $T_{\text{текуч}}$. У цьому інтервалі існують **еластики** або еластомери, або каучуки. Коли цей інтервал температур вузький і зміщений у область підвищених температур, то це відповідно – **пластики**, пластомери або пластмаси. Вони при звичайній температурі знаходяться у склоподібному стані. III – в'язкотекучий стан. Полімер поводить себе як в'язка рідина. У цьому стані формують волокна, плівки, вироби тощо.

13.3 Хімічні властивості полімерів

1. Наявність у макромолекул подвійних зв'язків і функціональних груп зумовлює підвищену реакційну здатність полімерів. Через це лінійні макромолекули можуть зшиватись поперечними зв'язками. Наприклад: вулканізація каучуків – взаємодія його з сіркою і бензином при нагріванні з утворенням гуми або ебоніту):



2. Полімери здатні до деструкцій і старіння, тобто руйнування під дією світла, кисню, тепла і радіації чи агресивних факторів зовнішнього середовища.

3. Полімери погано розчиняються у розчинах (лінійні – погано, а просторово зшиті – зовсім не розчиняються). Вони тільки набухають, тобто поглинають значну кількість розчинника, збільшуючись у масі і об'ємі.

4. Хімічно стійкі. Наприклад: тефлон C_2F_4 перевищує у цьому відношенні навіть благородні метали.

5. Механічна міцність їх зростає при збільшенні молекулярної маси та при переході від лінійних до сітчастих структур. Вона підвищується шляхом добавки наповнювачів (сажа, металевий порошок, крейда, армовані волокна і т.д.).

6. Більшість полімерів – діелектрики з провідністю $\zeta < 10^{-8} \text{ 1/Ом}\cdot\text{см}$. При підвищенні температури провідність збільшується.

Полімерні діелектрики широко застосовуються в електриці і радіотехніці як ізоляційний матеріал. Неполарні полімери – діелектрики.

13.4 Властивості і застосування пластмас

Пластмаси застосовуються у всіх сферах нашого життя, у тому числі у автоматиці і засобах керування технічними системами тощо. **Пластмаси – це полімерні матеріали, які при формуванні виробу знаходяться у в'язкотекучому стані, а при його експлуатації – склоподібному.**

У склад пластмас крім ВМС (як зв'язуючі) можуть входити:

а) стабілізатори – речовини, що підвищують стійкість пластмас до дії світла, тепла і кисню. Це – CaSiO_3 , PbSiO_3 , оловоорганічні сполуки.

б) пластифікатори – речовини, що полегшують формування виробу, збільшують еластичність, морозостійкість, вогнестійкість і т.д. Це – парафін, поліефіри і т.д.

в) антиоксиданти – речовини, що стримують деструкцію: Na_2SiF_6 , масла, феноли, сульфіді, фосфіди, вітамін Е та інші.

г) наповнювачі (затвердлювачі) – сажа, крейда, волокна, папір і т.д.

д) барвники – індіго та інші.

е) антистатики – ПАВ, графіт.

ж) антипірени – оксид сурми, фосфору і сполуки фтору.

и) пороутворювачі – NaHCO_3 , динітрил, порофор та інші.

Широко застосовуються композитні матеріали на полімерній основі,

армованій наповнювачем у вигляді високоміцних волокон або нитковидних кристалів із карбідів, нітридів, боридів тощо. Багато із них за міцністю не поступаються металам. Серед інших пластмас найбільшого розповсюдження набули.

1. Поліетилен.
2. Поліпропілен.
3. Полістирол.
4. Полівінілхлорид.
5. Фторопласт (політетрафторетилен).
6. Поліметилметакрилат (плексиглас, оргскло).
7. Поліамід.
8. Синтетичні каучуки (еластомери).
9. Кремнійорганічні сполуки (силікони).
10. Фенолформальдегідні смоли.
11. Гетинакс.
12. Текстоліт.
13. ВОЛЗ.

Поліетилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ – термопласт, який отримують методом радикальної полімеризації при температурі $320^{\circ}C$ і тискові 120-320 МПа з використанням каталізаторів. Стійкий до агресивних середовищ, набухає у розчинах, особливо у галогенподібних вуглеводнях. Сильний діелектрик. Експлуатується при $-20^{\circ} - +100^{\circ}C$. З нього виготовляють труби, деталі радіоапаратури, ізоляційні плівки, оболонки кабелів (телефонних, силових і т.д.).

Поліпропілен $[-CH(CH_3)-CH_2-]_n$ – кристалічний термопласт, що отримується методом стереоспецифічної полімеризації. Висока термостійкість, механічна міцність. Виготовляють труби, плівки, акумуляторні баки і т.д.

Полістирол $\left[\begin{array}{c} [-CH-CH_2-]_n \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$ – термопласт, що отримується радикальною полімеризацією стиролу. Стійкий до слабких кислот, лугів. Розчиняється в спиртах, кетонах, ароматичних вуглеводнях. Міцний. Високоякісний діелектрик. Використовують як декоративно-облицювальний матеріал в приладобудуванні, в радіотехніці і т.д.

Полівінілхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$ – термопласт, що утворюється полімеризацією вінілхлориду. Стійкий до кислот, лугів, солей. Не горить. Застосовується як матеріал для оболонок проводів. Його можна з'єднувати зварюванням.

Поліамід (наприклад: капрон і т.д.) – термопласт, що має групу $-NH-CO-$. Висока міцність, зносостійкість, діелектричні властивості. Стійкий в маслах, бензині, розбавлених кислотах і концентрованих лугах. Застосовується для отримання волокон, ізоляційних плівок, антифрикційних виробів.

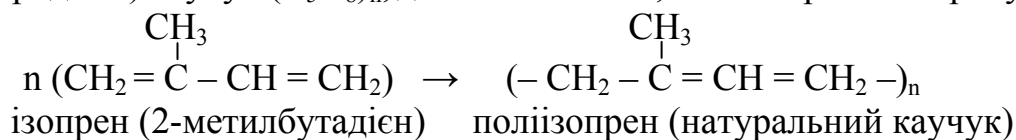
Поліметилметакрилат (оргскло) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array} \right]_n$ – термопласт, отриманий поліконденсацією метилметакрилата або з ефірів метакрилової кислоти. Стійкий до дії кислот, лугів, бензину, масла, атмосферостійкий. Розчиняється в кетонах, бензолі, дихлоретані. Оптично прозорий. Застосовується в електро- і радіотехніці, лазерній техніці, основа клеїв, а також в офтальмології як контактні лінзи тощо.

Синтетичні каучуки (еластомери) – одержуються емульсійною або стереоспецифічною полімеризацією. При вулканізації перетворюється в гуму. Випускається велика кількість каучуків. Найпоширеніші із них:

бутадієновий $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$,

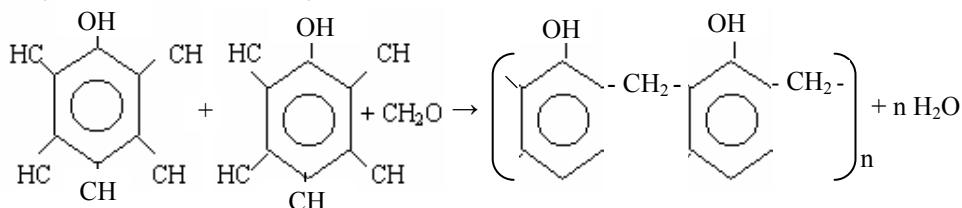
хлорпреновий $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$.

Гуми на їх основі використовують для виробництва шин, різних захисних оболонок, величезну кількість товарів широкого вжитку. Натуральний (природний) каучук $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, де $n = 1000-3000$, є полімером ізопрену:



Він є в молочному соці каучуконосних рослин гевеї та гутаперчевого дерева.

Фенолформальдегідні смоли. Отримуються поліконденсацією формальдегіду з фенолом чи аміаком. Це термоактивні полімери, в яких утворюються поперечні зв'язки і, відповідно, сітчаста просторова структура, яку важко перетворити в лінійну. Смоли використовують як основу клеїв, лаків, пластмас, іонітів і т.д.



Гетинакс – прес-матеріал, що виготовляється методом гарячого пресування паперу, просоченого руальною крезоло-формальдегідною смолою.

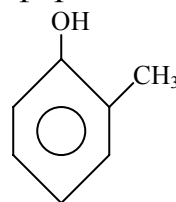
Рецептура:

крезол – 100 вагових частин

формальдегід – CH_2O - 37

спирт – 100

аміак (25%-й) – 3



Структурна
формула
крезола

Просочений папір збирають у пакети, пресують при $155-160^\circ\text{C}$. Сильний діелектрик. Застосовується для виробництва панелей, плат, ізолювальних шайб, прокладок і т.д.

Текстоліт – шаруватий пластик, що виготовляється із бавовняної або

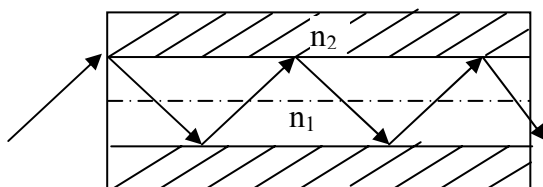
полотняної тканини, просоченої крезоло-фенолформдегідною смолою. Процес виробництва такий, як і у гетинаксу. Застосовується для роботи у трансформаторному маслі, для вкладишів і підшипників, безшумних шестерень, ізоляційних деталей і плат.

Тефлон – (тетрафторетилен, фторопласт), що отримується піролізом моноклордифторметану в срібній чи платиновій трубці (каталізатор) при 600-800°C: $2\text{CHF}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{Ag}]{t} \text{CF}_2=\text{CF}_2 + 2\text{HCl}$.

Із цього газу без забарвлення з температурою кипіння – 76°C і температурою плавлення – 142°C ведуть полімеризацію у суспензії чи в розчині при $t=80^\circ\text{C}$. Тефлон не взаємодіє ні з однією із кислот чи лугів. Він має велику міцність, стійкий до старіння. Температура експлуатації від – 270 до 260°C. При 400°C руйнується з виділенням фтору і хлору. Використовується як конструкційний матеріал, у піротехніці, як ізолятор. Виробництво шкідливе і екологічно небезпечне.

13.5 Матеріали волоконно-оптичних ліній зв'язку (ВОЛЗ)

Основа – пакет із гнучких скляних чи полімерних волокон. При виготовленні беруть у різних співвідношеннях гнучкий прозорий полімер (наприклад, α -поліметилметакрилат і поліетилен), а також частину кварцового скла на основі SiO_2 . Розм'ягчену шихту при певній підвищеній температурі протягують крізь тонкі отвори – філь'єри, отримуючи волокна з $d = 10\text{мкм}$ довжиною у десятки кілометрів. Таким чином, волоконний світловод – це довгий гнучкий пакет ниток, серцевина якого виготовлена із високопрозорого діелектрика з показником заломлення світла n_1 , оточена



оболонкою з показником n_2 , при цьому $n_2 < n_1$. Розповсюдження світла по ВС зумовлено **повним внутрішнім відбиванням** світла на межі серцевина – оболонка. При цьому низькі втрати світла – не більше 1-2% на 1 км довжини ВОЛЗ, що відповідає коефіцієнту послаблення інформаційного сигналу не більше 0,2 дБ/км.

Це дає можливість отримувати безретрансляційні ділянки ВОЛЗ довжиною від декількох десятків до декількох сотень кілометрів. Потрібно зазначити, що структура ретрансляційної ВОЛЗ не відрізняється від структури класичної радіо- чи телефонної лінії, а саме:

- а) передавач інформації;
- б) ретранслятор на певній відстані (підсилювач);
- в) приймач.

Позитивні сторони ВОЛЗ:

1. Оптичний діапазон довжин хвиль – 10^9 Гц.
2. Перешкодостійкий, шумостійкий.
3. Електричні і магнітні поля не діють.
4. Кислоти і розчинники не діють.
5. Швидкість передачі інформації $10^{10} - 10^{11}$ біт/с, що еквівалентно одночасній загрузці 100000 телефонних переговорів або 10-14 телевізійних каналів.
6. Складноскривлений тракт.

ВОЛЗ широко застосовуються у передових країнах.

ЛЕКЦІЯ 14. ОСОБЛИВОСТІ ТЕОРІЇ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Сполуки Карбону одержали назву органічних. Їх нараховується багато (понад 4-5 млн.). Зв'язок – в основному ковалентний. Температура плавлення невисока – $100 \div 200^\circ\text{C}$. При високих температурах вони згоряють на повітрі до CO_2 і H_2O . Зв'язок $\text{C} - \text{H} \rightarrow 415 \text{ кДж/моль}$, а $\text{C} - \text{C} \rightarrow 356 \text{ кДж/моль}$, тобто досить міцні. Тому можуть утворюватися ланцюги, що складаються з великого числа атомів Карбону.

14.1 Теорія хімічної будови

Основні тези цієї теорії.

1. Атоми в органічній молекулі сполучаються між собою відповідно їхній валентності.
2. Молекули з однаковим складом можуть мати різні властивості. Це ізомерія.
3. Атоми в молекулі впливають один на одного, тобто властивості молекули можуть змінюватися в залежності від природи інших атомів сполук.
4. Кожна органічна сполука має лише одну хімічну формулу.

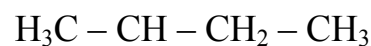
У такий спосіб властивості будь-якої органічної речовини можуть бути описані, якщо відомі його хімічний склад, хімічна будова і взаємний вплив атомів.

14.2 Ізомерія

Розрізняють *структурну* і *просторову* ізомерію. *Структурна* зумовлена різним порядком зв'язку атомів Карбону чи різним розташуванням функціональних груп, чи кратних зв'язків (ізомерія положення). Приклад: пентан – C_5H_{12}



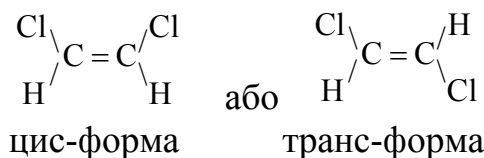
чи



н-пентан ($t_{\text{пл}} = 131,6^\circ\text{C}$)

2-метилбутан ($t_{\text{пл}} = 160,5^\circ\text{C}$)

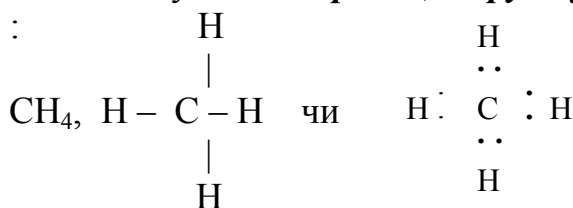
Просторова ізомерія зумовлена різним розташуванням хімічних зв'язків атомів вуглецю в просторі та включає геометричну, оптичну та інші. Просторові ізомери називаються **стереоізомерами**. Приклад:



Оптичні ізомери мають здатність обертати площину поляризованого променя. **Таутомерія** – самовільний перехід ізомеру однієї форми в іншу.

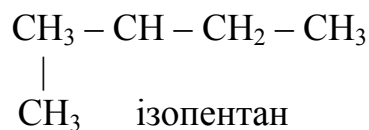
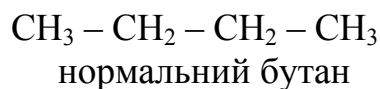
14.3 Класифікація органічних сполук

В органічній хімії застосовують **емпіричні, структурні й електронні формули**. Наприклад :



В основу класифікації органічних речовин покладена їхня будова. Органічні речовини поділяються на дві великі групи:

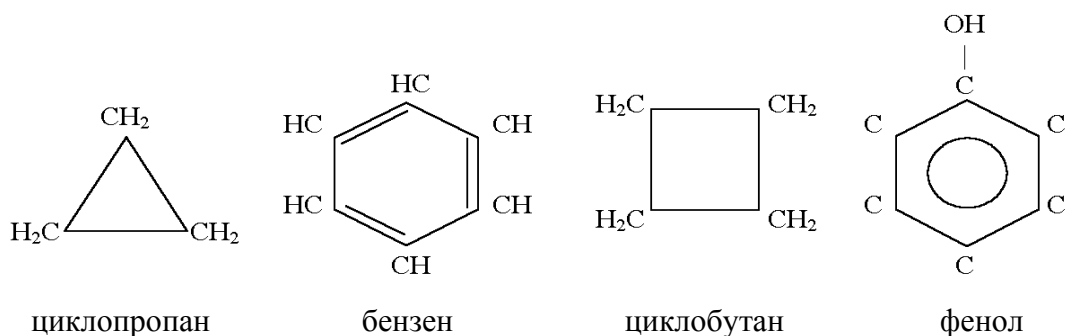
1. Ациклічні (аліфатичні, алкани, парафіни) – сполуки жирного ряду – речовини з відкритим ланцюгом (прямим чи розгалуженим)



Вони поділяються на **насичені** (тобто з одинарними зв'язками) і **ненасичені** (тобто з подвійними і потрійними зв'язками). Їх ще називають **олефіни**.

2. Циклічні – речовини з замкнутим ланцюгом. Поділяються на **карбоциклічні** та **гетероциклічні**

а) **карбоциклічні** – речовини, молекули яких складаються із замкнутих у кільця тільки вуглецевих ланцюгів. Їх ще називають **ароматичні** (бензол і його похідні).



б) **гетероциклічні** – сполуки, до складу кільцевих молекул яких входять крім атомів вуглецю атоми й інших елементів (O, S, N та ін), наприклад:



Кожний з цих класів характеризується **функціональною групою**, що зумовлює його властивості:

- | | | | |
|--|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 1. – OH | – гідроксильна (окси, гідроксогрупа) | 7. – NH ₂ | – аміногрупа |
| 2. >C | – карбонільна | 8. – NO | – нітрозогрупа |
| 3. – C $\begin{smallmatrix} //O \\ \backslash H \end{smallmatrix}$ | – альдегідна | 9. – N=N | – азогрупа |
| 4. – COOH | – карбоксильна | 10. – CH ₃ | – метильна |
| 5. – SO ₃ H | – сульфогрупа | 11. – C ₂ H ₅ | – етильна |
| 6. – NO ₂ | – нітрогрупа | 12. – CH = CH ₂ | – вінільна та ін. |

14.4 Номенклатура органічних сполук

Існує декілька номенклатур: історична (тривіальна), раціональна, женовська, льєжська, IUPAC та ін.

За основу прийнята **женовська номенклатура**, а льєжська та IUPAC-57 її удосконалюють. У її центрі назви насичених вуглеводнів. **Гомологічний ряд** позначається функціональним закінченням:

- | | |
|--------------------------|-------|
| насичені | – ан |
| етиленові (ненасичені) | – ен |
| ацетиленові (ненасичені) | – ин |
| спирти | – ол |
| альдегіди | – аль |

кетони	– он
кислоти	– ова кислота

Наприклад :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	– пропан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 = \text{CH}_2$	– пропен
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$	– пропин
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	– пропанол (пропиловий спирт)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$	– пропаналь
$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	– пропанон
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	– пропанова кислота

“цикло” – додають до циклічних сполук.

Число вуглецевих атомів у ланцюзі (кільці) позначаються грецькими числами (крім перших чотирьох “мет” – 1, “ет” – 2, “проп” – 3, “бут” – 4, “пента” – 5, “гекса” – 6, “гепта” – 7, “окта” – 8, “нона” – 9, “дека” – 10 і т. д.

Назви ізомерних сполук утворюються в такий спосіб.

1. Вибирається головний ланцюг – найдовший, утримуючий функціональну групу, характерну для даного гомологічного ряду, наприклад, подвійний зв'язок.

2. Вуглецеві залишки в боковому ланцюзі розглядаються як замісники водневих атомів у головному ланцюзі.

3. Вуглецеві атоми нумеруються з того кінця, до якого ближче замісник чи функціональна група.

4. Називається насичений вуглеводень у головному ланцюзі і доповнюється закінчення даного гомологічного ряду.

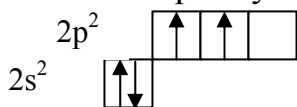
5. Положення радикалів і функціональних груп визначається відповідно атомом Карбону головного ланцюга. Однакові радикали підсумовуються.

Приклад:

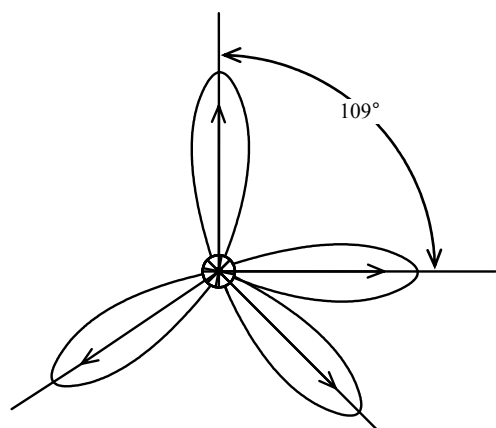
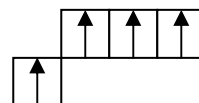
$ \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH} \\ & & & \\ & \text{CH}_3 & & \end{array} $ 2 – метилбутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ 2 – метилбутан – 1
$ \begin{array}{cccc} \text{CH} - & \text{CH} - & \text{CH} - & \text{CH} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array} $ 2,3 – диметилбутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ 2,2 – диметилпропан

14.5 Природа хімічних зв'язків у вуглеводнях

Атом Карбону має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$, тобто:



або в збудженому стані:

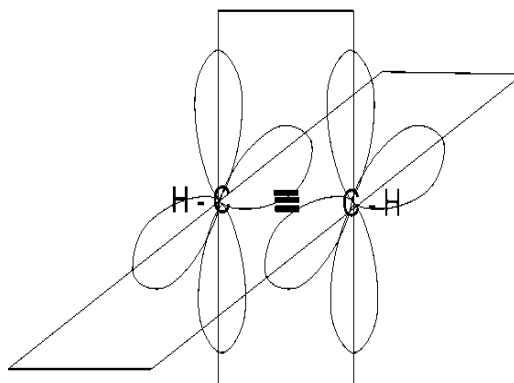
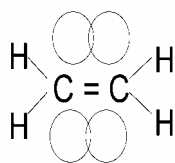


У збудженому стані Карбон чотиривалентний. Відбувається sp^3 -гібридизація (або sp^2 -, sp -гібридизація). Кожен атом Карбону утворює з атомами Гідрогену чотири ковалентні зв'язки:

Енергія одинарного зв'язку (алкани)
= 346,4 кДж/моль.

Енергія подвійного зв'язку (алкени)
= 611,3 кДж/моль.

Енергія потрійного зв'язку (алкини)
 ≈ 835 кДж/моль.



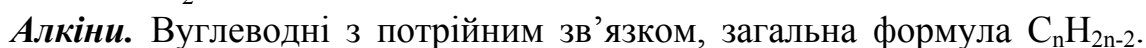
14.6 Насичені вуглеводні

Алкани. Загальна формула: C_nH_{2n+2}

Нижчі алкани – гази (CH_4 – метан, C_2H_6 – етан, C_3H_8 – пропан, C_4H_{10} – бутан) починаючи з пентану C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$ (пентадекан) – рідина, з $C_{16}H_{34}$ – тверді речовини. Усі вони легші за воду і не розчиняються в ній. Походять із природного газу, вугілля, нафти. Застосовуються, в основному, як паливо. Вони не реакційноздатні.

14.7 Ненасичені вуглеводні

Алкени. Загальна формула: C_nH_{2n} . Мають подвійний зв'язок. Їх називають олефіни. Метод їх одержання – крекінг нафти. Легко вступають в реакцію. Характерна реакція розриву подвійного зв'язку:

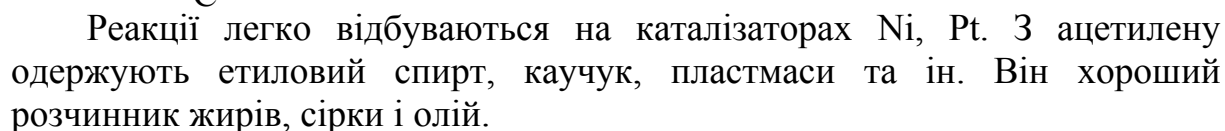
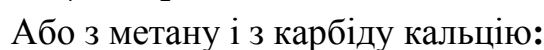


Найпростіший алкін $\text{HC} \equiv \text{CH}$ – ацетилен.

Алкіни сильно реакційноздатні. Легко вступають у реакцію приєднання:



Етини також легко полімеризуються. Ацетилен отримують:

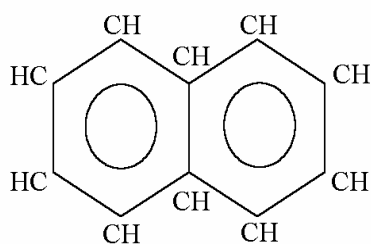


Молекули їх складаються з ланцюгів вуглецевих атомів, замкнутих у кільця чи в цикли, тобто це планарні (плоскі) циклічні сполуки, в яких утворюється єдина спряжена система електронів. Типовим з них є **бензен**. Як було показано раніше, р-електрони атомів Карбону в бензені утворюють загальну для всіх систему π -зв'язків (рівноцінних). Тому бензен стійкий. Парафіни мають загальну формулу: C_nH_{2n-6}

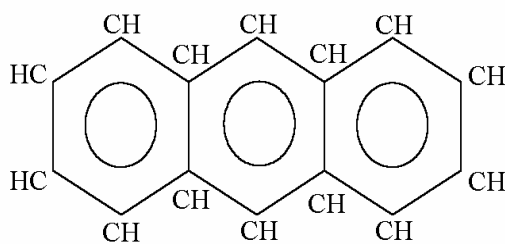
Атоми Гідрогену можуть електропрофільно заміщатися на інші атоми:



Поряд з моноциклічними існують поліциклічні ароматичні вуглеводні:

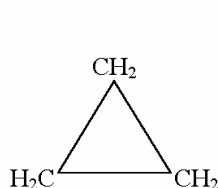


нафталін

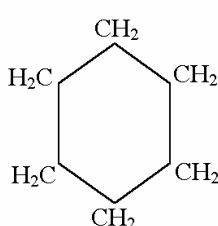


антрацен

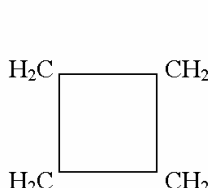
Циклопарафіни мають загальну формулу C_nH_{2n} :



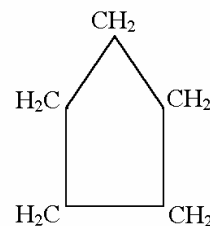
циклопропан



циклогексан



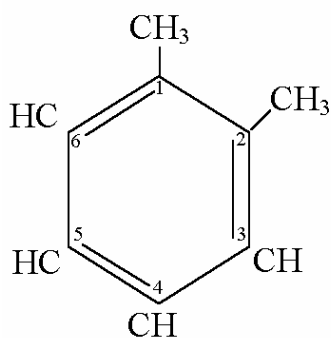
циклобутан



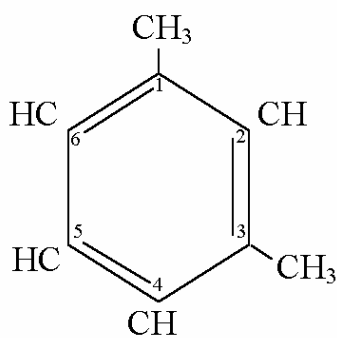
циклопентан

Вони зустрічаються, наприклад, у вигляді бакинської нафти. Їх називають поліметиленовими чи нафтенами. При цьому $C_6H_5-CH_3$ – толуен, $C_6H_5NO_2$ – нітробензен.

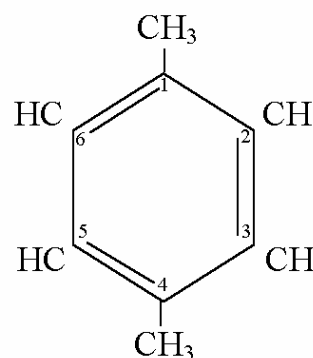
Бензен відкритий Фарадеем у світному газі $t_{\text{кип}} = +80^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = +5^\circ\text{C}$. Легше води. Пари бензену з повітрям утворюють вибухонебезпечну суміш. C_6H_5OH – фенол – найпростіший ароматичний спирт.



ортаксилен
1,2-диметил бензен

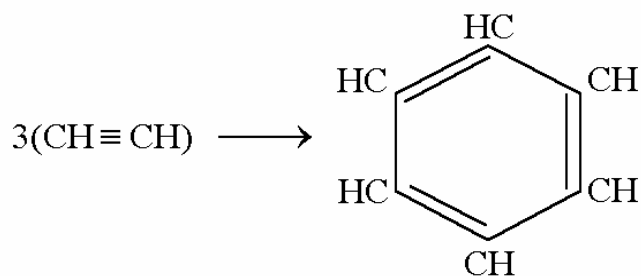


метаксилен
1,3-ДМБ



параксилен
1,4-ДМБ

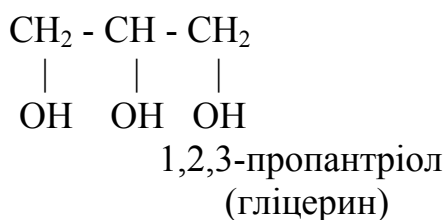
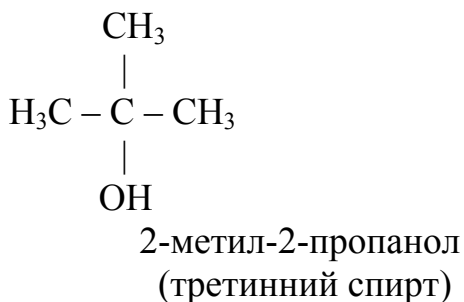
Бензен одержують з кам'яновугільної смоли, що утворюється при коксуванні вугілля, з нафти (500°C на платиновому каталізаторі, 25-50 атм.). Може бути отриманий при $t \approx 600^\circ\text{C}$ з ацетилену, наприклад:



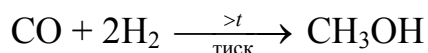
14.9 Спирти

Спирти – це похідні вуглеводню, в яких один чи кілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильні групи. Спирти також поділяють на **насичені** і **ненасичені**, **одноатомні** і **багатоатомні** (гліцерин – $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$), **первинні** CH_2OH), **вторинні** $>\text{CHOH}$ і **третинні** $>\text{COH}$.

До назви спиртів додається суфікс - ол (-диол, -тріол) :

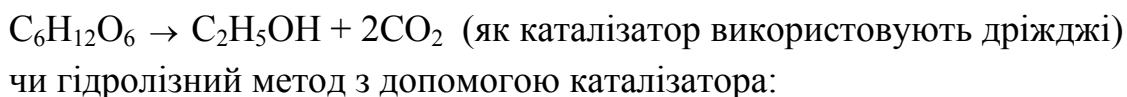


Через полярність зв'язку кисень-водень молекули спиртів полярні. Нижчі спирти добре розчиняються у воді, однак у міру збільшення числа атомів вуглецю в ланцюзі розчинність зменшується. Спирти виявляють амфотерні властивості. Вони дуже слабкі електроліти. Найпростіший із спиртів – **метанол** – CH_3OH , який можна одержати з допомогою каталізатора ZnO :



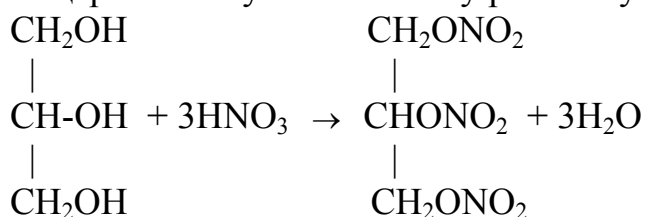
Суміш метанолу і бензену може використовуватись в двигунах внутрішнього згорання. Однак метанол – дуже токсичний.

Наступний за ним **етанол** – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Отримують з крохмалю, цукру, глюкози:



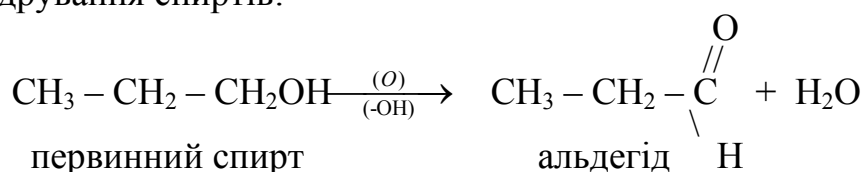
Хоча етанол один з найменш токсичних спиртів, однак через нього гине значно більше людей, ніж через будь-яку іншу хімічну речовину. Якщо в ароматичному кільці замінити Н на ОН, то виходить **фенол**, який служить сировиною для одержання фенолформальдегідних смол і полімерів.

Триатомний спирт – **гліцерин**, взаємодіє з HNO_3 , утворюючи нітрогліцерин – вибухонебезпечну речовину:

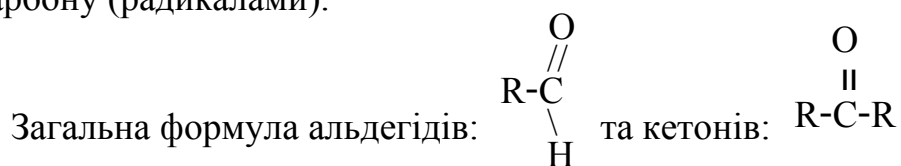


Застосовується для виготовлення динаміту (інфузорна земля, просочена нітрогліцирином). Однопроцентний спиртовий розчин нітрогліцирину є ліками при серцевих захворюваннях.

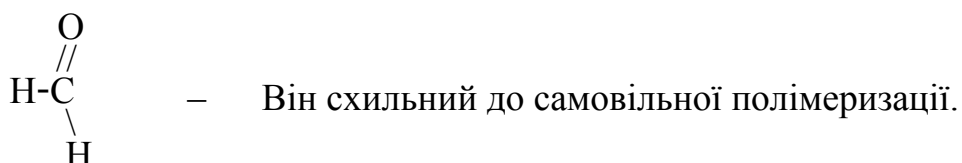
До альдегідів і кетонів належать сполуки, які містять карбонільну групу $>\text{C}=\text{O}$. Їх можна одержати в процесі окиснювання та каталітичного дегідрування спиртів:



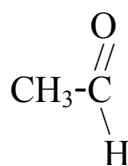
Атом Карбону карбонільної групи кетонів зв'язаний із двома атомами Карбону (радикалами).



Найпростіший альдегід – метаналь (формальдегід, мурашиний альдегід):

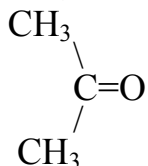


Наступний за ним: оцтовий альдегід (ацеталь, ацетальдегід) :



Формальдегід – отрута. Його багато в повітрі завдяки згоранню бензинового палива в двигунах автомобілів.

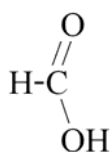
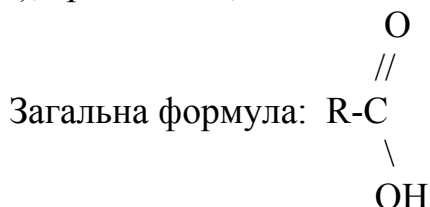
Кетони – менш реакційноздатні. Усі вони – хороші розчинники. Наприклад, **ацетон** (диметилкетон):



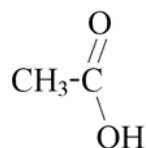
Альдегіди здатні брати участь у реакціях поліконденсації і полімеризації.

14.11 Карбонові кислоти

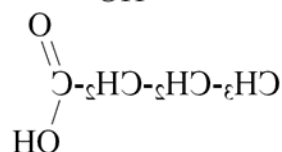
В них функціональною групою є карбоксильна група -COOH. В залежності від їх кількості поділяються на: одно-, дво- і багатоосновні, а в залежності від радикала, зв'язаного з карбоксигрупою, – на аліфатичні (насичені і ненасичені), ароматичні, аліциклічні і гетероциклічні.



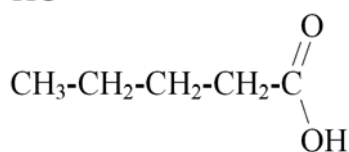
– **мурашина** (метанова) кислота,
(мурашина кропива)



– **оцтова** (етанова) кислота



– **масляна** (бутанова) кислота



– **валеріанова** (пентанова) кислота

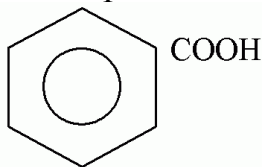
З вищих насичених кислот застосування мають:

пальмітинова – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

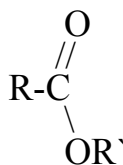
і стеаринова – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$.

Вони та їхні солі входять до складу жирів, мила тощо.

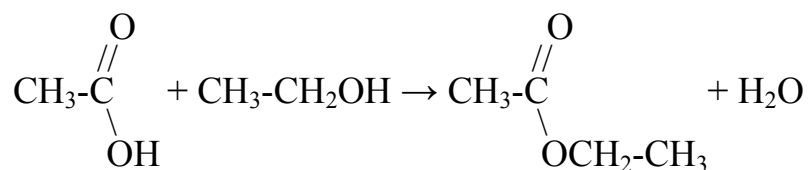
Найпростішою ароматичною карбоною кислотою є бензойна кислота:



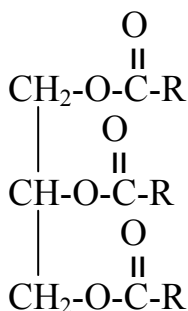
Жири – це складні ефіри вищих карбонових кислот і гліцерину.
Складні ефіри карбонових кислот із загальною формулою:



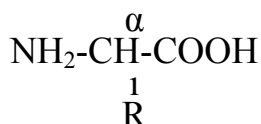
одержують при взаємодії карбонових кислот із спиртами:



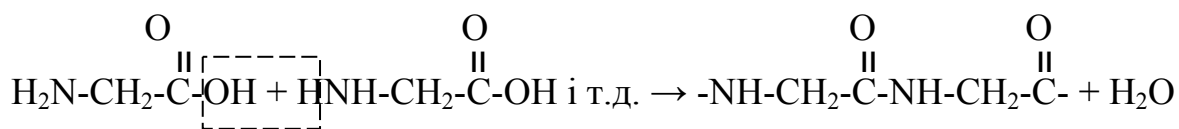
Приклад формули одного з жирів:



Амінокислоти – це карбонові кислоти, до складу яких входять аміногрупи і органічні радикали.



Вони мають кристалічну структуру, солодкуваті на смак, розчинні у воді. Взаємодіючи між собою, амінокислоти утворюють поліпептиди:



Вони відіграють важливу роль у побудові молекул **білків**, а відтак, живих систем.

ЛЕКЦІЯ 15. БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

15.1 Основні поняття

Для твердих тіл характерно два основних стани: **аморфне** і **кристалічне**. Тверді із класичної точки зору скло чи застигла смола, в дійсності, є переохолодженими рідинами. Справді, твердим станом є кристалічний. **Аморфним** (безформним) називається стан, при якому тіла не мають визначеної будови і характеризуються ізотропністю, тобто однаковими властивостями незалежно від напрямку. **Кристалічними** називаються тверді тіла, що мають правильне періодичне розташування частинок (іонів, атомів, молекул), що коливаються з деякою рівновагою (поступальний рух частинок відсутній). За означенням Г.В. Вульфа, кристалом називається тіло, обмежене в силу своїх внутрішніх властивостей плоскими поверхнями – гранями. Упорядковане розташування в кристалах зберігається не тільки для частинок, розташованих у безпосередній близькості (ближній порядок), але і для частинок, значно віддалених одна від одної (дальній порядок). При підвищенні температури коливання частинок у ґратках стають настільки інтенсивними, що кристал плавиться (руйнується). Для кристалів цей процес відбувається в чітко визначеному температурному інтервалі. На відміну від кристалів аморфні речовини не мають чіткої температури плавлення. При нагріванні вони поступово розм'якшуються.

Наука, що вивчає зв'язок між хімічним складом твердої фази, її кристалічною будовою і властивостями, називається кристалохімією. У кристалохімії застосовуються терміни – моно, ди, тетра, пента, гекса, окта, додека, полі, один, два, чотири, п'ять, шість, вісім, дванадцять, багато. Едра-грань (тетраедр, октаедр та ін.). Правильний гексаедр-куб. Гонос – кут (тригональний і т.д.).

Монокристали. У природі іноді зустрічаються досить великі кристали, грані яких помітні візуально. Їхні лінійні розміри можуть складати від 10 мкм до 1м. Для напівпровідникової техніки зараз штучно вирощують монокристали. Найбільш поширені тверді тіла, що складаються з безлічі дуже дрібних кристалів (10^{-3} ÷10мкм), зчеплених один з одним міжатомними і міжмолекулярними силами. Такі компактні тверді тіла називаються **полікристалічними** (до них відносяться всі метали).

Анізотропія – це неоднаковість властивостей кристалів в різних напрямках. Анізотропія проявляється в оптичних, електричних, п'єзоелек-

тричних, механічних та ін. властивостях кристалів (слюда, цукор, ісландський шпат, кварц та ін.)

Одна і та ж речовина може утворювати різні кристалічні форми. Це явище називається **поліморфізмом**. Прикладом його можуть бути алмаз і графіт, що є різними кристалічними формами вуглецю. Ще приклад: форми кремнезему SiO_2 : кварц, скло, тридиміт, кристобаліт і т.д.

Алотропія – це явище, коли даний елемент здатний існувати у вигляді різних простих речовин. Приклад: звичайне біле олово при $-13,2^\circ\text{C}$ може переходити в сіре олово (“олов’яна чума”). Очевидно, що тверде тіло тієї самої сполуки, але різних алотропних модифікацій, складається із стількох фаз, скільки в ньому модифікацій.

15.2 Елементи симетрії і класифікація кристалічних форм

Кристал – симетрична фігура, окремі частини якої можна цілком сумістити один з одним або поворотом, або дзеркальним відображенням. У кристалах розрізняють такі елементи симетрії:

Площина симетрії – уявна площина, що поділяє кристал на дві частини так, що одна з частин є дзеркальним відображенням іншої.

Вісь симетрії – лінія, при обертанні навколо якої на 360° кристал деяке число раз може суміститися із самим собою (у кристалах може бути кілька осей симетрії).

Центр симетрії – точка всередині кристала, у якій перетинаються і поділяються навпіл лінії, що з’єднують відповідні точки на поверхні кристала.

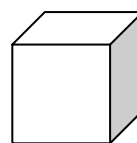
Окреме розташування частинок у просторі, що зумовлює структуру даного кристала, називається **просторовими кристалічними ґратками**.

Найменша частина ґратки, що відображає форму всієї кристалічної структури даного твердого тіла, називається **елементарною коміркою**.

Вершини комірки називаються **вузлами**. У вузлах розташовуються іони, атоми і т.д., з яких побудований кристал. Можлива кількість кристалографічних видів симетрії – 32. Види симетрії розподіляються за **сингоніями**. За симетрією внутрішньої структури є сім сингоній:

- нижчі (без головних осей) – **триклинна, моноклінна і ромбоєдрична**;
- середні (з однією головною віссю) – **тригональна** (ромбоєдрична) вісь; **тетрагональна** вісь, **гексагональна** вісь;
- вища (з більш ніж однією головною віссю) – **кубічна** чи правильна.

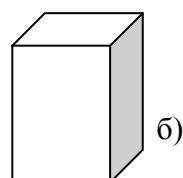
а) кубічна	алмаз, NaCl , KCl
$a = b = c$	ZnS , CaS , PbS ,
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Si , Ge , сіре олово



а)

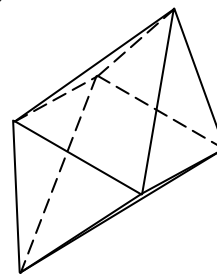
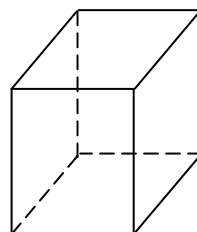
б) тетрагональна
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

біле олово, SnO_2 ,
 солі сурми



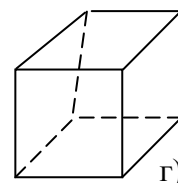
в) орторомбічна
 (ромбічна)
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

KNO_3 , K_2SO_4 ,
 PbSO_4



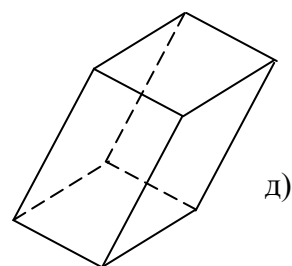
г) моноклінна
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$

бертолетова сіль (KClO_3)
 цукор, Na_2SO_4



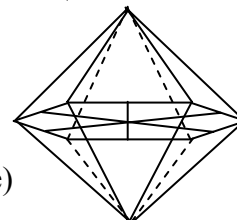
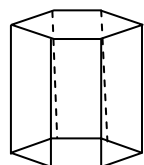
д) триклінна
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
 $a \neq b \neq c$

дихромат калію
 CuSO_4

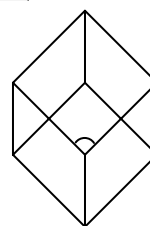


е) гексогональна
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

HgS , ZnS , SiO_2 ,
 NaNO_3 , ZnO , Zn ,
 лід



ж) ромбоедрична
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



ж)

15.3 Основні типи кристалічних ґраток

а) об'ємцентрична кубічна (Li , Na , K , Fe_γ , $\text{W} \dots$)

б) ґранецентрична кубічна (Al , Ca , Fe_α , Ni , Cu , Ag , Au , $\text{Pt} \dots$)

в) гексагональна щільнопакована ґратка (Ti , Co , Zn , Mg , $\text{Be} \dots$)

Найменша відстань між центрами двох сусідніх частинок у елементарній ґратці називається **параметром (константою) ґратки**.

Число атомів, що знаходяться на найближній рівній відстані від даного атома, називається **координаційним числом**.

Відношення сумарного об'єму атомів, що входять у ґратку, до об'єму ґратки, називається **коефіцієнтом компактності** чи щільністю пакування:

$$Q = \frac{4nR^3}{3V} \cdot 100, \quad 15.1$$

де R – радіус атома (іона); n – **базис** ґратки, тобто число атомів, що приходяться на одну елементарну комірку; V – об'єм елементарної комірки.

З цієї формули (15.1) випливає:

для ОЦК $\rightarrow Q = 68\%$ (коорд. число = 8)

для ГЦК $\rightarrow Q = 74\%$ (коорд. число = 12)

для ГЦСК $\rightarrow Q = 74\%$ (коорд. число = 12),

коли параметр $\frac{2\sqrt{6}}{3} = \frac{c}{a} = 1.633$; $a \leq 1 \text{ нм}$. (для алмазу к.ч. = 4, тому $Q = 34\%$). Число частинок в елементарній комірці знаходиться:

$$Z = \frac{\sigma V_0}{1.66 \cdot A}, \quad 15.2$$

де σ – густина (г/см^3); V_0 – об'єм елементарної комірки в $\text{\AA}^3$;

A – атомна маса.

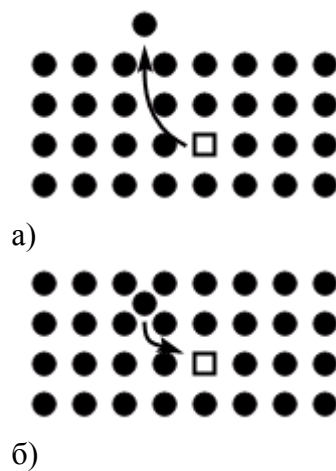
15.4 Реальні кристали

Кристал, що складається з однакових елементарних комірок, називається **ідеальним**. При цьому у всіх трьох напрямках трансляційні групи атомів ідентичні, тобто строго дотримується і ближній і дальній порядок. Однак у реальному кристалі ця ідеалізована картина порушується внаслідок дефектів, що вносять домішки чи інші фактори (механічний, оптичний, тепловий вплив). Останні призводять до зсуву атомів з вузлів у міжвузля чи на поверхню, а то і зрушення по площині по всьому кристалу.

Дефекти кристалів. Розрізняють два види дефектів: **точкові** (що охоплюють одну чи дві структури вузла в елементарній комірці) і **протяжні** (тобто дислокації, тріщини, мікрокаверни, поверхневі дефекти та ін.).

Точкові дефекти – це вакансії, розташовані не на своїх позиціях у ґратках частинки, домішки як у вузлах, так і в міжвузлях.

Дефекти за Шотткі (а). Атоми переміщуються з вузлів на поверхню кристала, залишивши за собою ва-



кансії. Частіше всього, такі вакансії називаються **тепловими** (тобто виникають під дією нагрівання). Так можуть утворитися нестехіометричні сполуки, наприклад: від $\text{TiO}_{0,70}$ до $\text{TiO}_{1,2}$.

Дефекти за Френкелем (б). Атоми зміщаються з вузлів у міжвузля. Ці дефекти виникають важче, ніж дефекти за Шотткі, тому що діаметр міжвузля менший, ніж вузла.

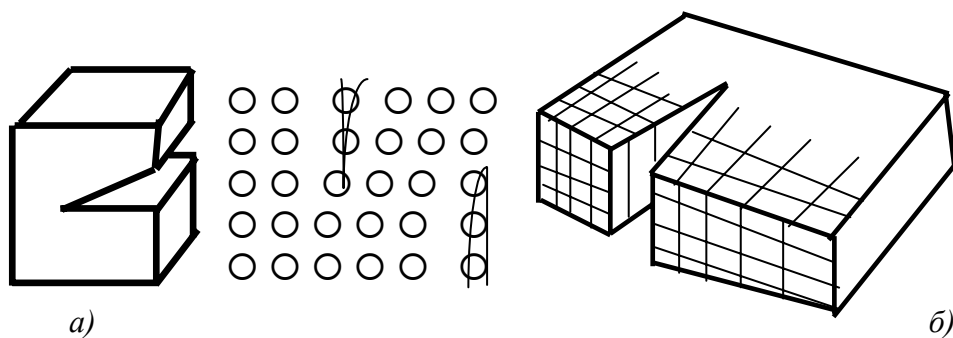
Діаметр міжвузля обернено пропорційний координаційному числу. При цьому можуть утворитися тверді розчини заміщення і проникнення.

Рівноважна концентрація дефектів розраховується за законом Больцмана:

$$N_{\text{деф}} = A \cdot N_0 \cdot e^{\frac{-u}{KT}}, \quad 15.3$$

де N_0 – число вузлів; A – число міжвузлів, що приходяться на один атом ґратки; U – енергія виникнення дефектів.

Дислокації – це область порушення структури ґраток, що простягаються уздовж деякої лінії. Є **крайові** (а) і **гвинтові** (б) дислокації.

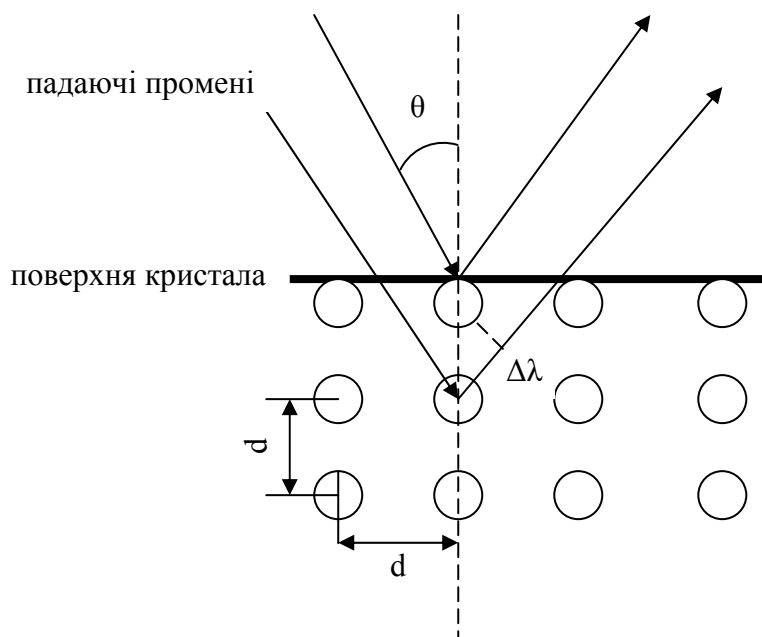


В аморфних тілах упорядкованість у розташуванні частинок спостерігається тільки на дуже малих ділянках. Тому структура аморфних тіл характеризується ближнім порядком, а кристалів – дальнім. Приклад: аморфні тіла – силікатне скло, кремій та ін. Але кварц – уже правильно організований кристал з дальнім порядком.

15.5 Методи дослідження поверхні і внутрішньої структури кристалів

Під час дослідження напівпровідників і кристалів виникає необхідність встановити вид симетрії, кількість фаз, хімічний склад, тип реальної структури, магнітну природу та ін. Одним з методів, що дозволяє успішно вирішувати подібні задачі, є **рентгеноструктурний**. (1912-1913 – Вульф і Бреґґ та Лауе). Ґратка кристала може бути подана як дифракційна ґратка для рентгенівських променів. В основі рентгенівського аналізу лежить рівняння (умова) Вульфа-Бреґґа:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad 15.4$$



де n – порядок спектра рівний: $0, \pm 1, \pm 2$;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

d – період ґраток;

θ – кут спостереження.

На виході спостерігається інтерференційна картина. Якщо в d вміщається ціле число півхвиль, тоді, знаючи довжину хвилі, розраховується параметр

ґратки.

Електронографічний метод. Теж заснований на дифракції, але вже електронів (відкритий Девісоном і Джермером, 1927).

Довжина перебігу електронів менша, ніж рентгенівського променя, тому що він у кристалі поглинається. При цьому вдається дослідити поверхню шарів кристалів, що в напівпровідниковій техніці має значний інтерес:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{12,3}{\sqrt{V}}, \text{ \AA}, \quad 15.5$$

де V – напруга (В). Широко застосовуються для дослідження кристалів та інші методи, зокрема, спектральні, спектрофотометричні, поляризаційні та ін.

Запитання до колоквиуму

2 модуль

1. В чому суть електрохімічних процесів? Що таке електрохімічна система?
2. Наведіть механізм виникнення електродного потенціалу електрорушійної сили.
3. Що таке скачок потенціалів та подвійний електричний шар?
4. Чи можливе визначення абсолютних значень електродних потенціалів? Відповідь обґрунтуйте.
5. За рахунок яких реакцій здійснюється процес і отримана робота в гальванічному елементі Даніеля-Якобі?
6. Як пов'язані ЕРС електрохімічної системи, її максимально корисна робота і енергія Гіббса?
7. Як можна отримати рівняння Нернста? Наведіть послідовне його виведення.

8. Як можна визначити напрямок електрорушійної сили, знаючи значення потенціалів електрохімічної системи?
9. За рахунок яких електрохімічних процесів отримується робота в свинцевому акумуляторі?
10. Обґрунтуйте відповідними електрохімічними рівняннями роботу нікель-кадмієвої батареї.
11. Покажіть принцип дії паливних елементів. Наведіть відповідні рівняння реакцій.
12. В чому суть компенсаційного методу вимірювання ЕРС гальванічних елементів?
13. Опишіть роботу стандартного водневого електрода. Як його потенціал залежить від рН-середовища?
14. Що таке редокс-електроди? Чим вони відрізняються від інших стандартних електродів порівняння?
15. Чим відрізняється електроліз розплавів солей від електролізу їх водних розчинів?
16. На які три групи можлива класифікація окисників щодо їх реакції на катоді під час електролізу розчину солей?
17. Чим відрізняється електролітичні реакції на інертному і активному аноді?
18. Наведіть реакції можливих процесів на активному аноді під час електролізу і їх послідовність.
19. Коротко опишіть метод отримання Al (метод Холла) і наведіть відповідні реакції на аноді і катоді.
20. Напишіть реакції на аноді і катоді, коли електроліт $CuCl_2$ з інертним активним анодом.
21. Вкажіть можливі реакції на аноді і катоді, коли електроліт K_2SO_4 , а анод інертний.
22. Наведіть електролітичні реакції на аноді і катоді для випадку, коли електроліт $NiSO_4$ з нікелевим анодом (розчинним) і інертним анодом.
23. Покажіть процеси рафінування міді.
24. Дайте означення першому закону Фарадея для електролізу. Що таке електрохімічний еквівалент?
25. Чим відрізняється другий закон Фарадея для електролізу від закону еквівалентів? Що таке один Фарадей електрики?
26. Обґрунтуйте явища поляризації, що має місце при електролізі.
27. На яких процесах заснований принцип дії хомотронів?
28. Чим відрізняється хімічна корозія від електрохімічної?
29. Назвіть методи захисту від корозії, обґрунтуйте їх.
30. В чому суть електрохімічного захисту від корозії?
31. В чому суть моделі вільних електронів щодо структури металу?
32. Як утворюється металевий зв'язок? Яка його енергія в порівнянні з іншими зв'язками?

33. Які типи кристалічної ґратки металів Ви знаєте?
34. В чому суть зонної теорії хімічного зв'язку металів?
35. Як утворюється енергетичні зони кристалів? Дайте їх характеристику.
36. Наведіть основні хімічні властивості металів згідно з їх розташуванням в періодичній таблиці.
37. Вкажіть способи отримання металів із руди, подайте відповідні реакції.
38. В чому суть рентгеноструктурного способу вивчення внутрішньої будови металів?
39. Чим відрізняються напівпровідники від металів і діелектриків з точки зору зонної теорії?
40. Чому при підвищенні температури провідність металів зменшується, а напівпровідників, навпаки, збільшується?
41. Що таке халькогеніди і які їх властивості?
42. Чому напівпровідники з ковалентним зв'язком називають алмазоподібними? Охарактеризуйте галузі застосування кремнію і германію, обґрунтуйте амфотерність кремнієвих та германієвих сполук. Приведіть відповідні рівняння.
43. Як утворюються донорні та акцепторні домішкові рівні у напівпровідниках з точки зору зонної теорії?
44. У яких травильних розчинах розчиняється кремній і германій. Приведіть рівняння відповідних реакцій?
45. Як отримують чистий кремній з його сполук? Опишіть метод отримання монокристалу кремнію із розплаву (метод Чохральського).
46. Які бінарні напівпровідникові сполуки Ви знаєте? Опишіть їх властивості і застосування.
47. Опишіть властивості елементарних напівпровідників. Чому кремній і германій можуть проявляти у своїх сполуках валентність 2,4?
48. Розкрити поняття "дірки" у валентній зоні напівпровідників.
49. Чим характерні органічні напівпровідники і яке їх застосування Ви знаєте?
50. Чим характеризується рідкокристалічний стан? На які типи розподіляються рідкі кристали?
51. Чим характерні електричні кристали?
52. Що відрізняє нематичний тип рідких кристалів?
53. Які характерні ознаки в холестеричних рідких кристалах?
54. Яке значення мають ефекти Фредерікса і "твіст-ефект" в інформаційній техніці та автоматичі?
55. Чим відрізняються просторова і структурна ізомерія органічних сполук? Наведіть приклад на основі відповідних структурних формул.
56. На які групи класифікуються органічні сполуки? Наведіть приклади.

57. Яка природа хімічних зв'язків у вуглеводів (наприклад алканів, алкенів, алкінів)?
58. Наведіть загальну формулу і основні властивості алканів.
59. Наведіть загальну формулу і основні властивості алкенів.
60. Наведіть загальну формулу і основні властивості алкінів.
61. Чим відрізняються циклопарафіни від ароматичних вуглеводнів?
62. Які основні ознаки спиртів? Приведіть рівняння і методи їх отримання.
63. Чим відрізняються ефіри від альдегідів і кетонів?
64. Які карбонові кислоти Ви знаєте? Наведіть реакцію етерифікації.
65. Чим відрізняється реакція полімеризації від поліконденсації? Відповідь обґрунтуйте на конкретних прикладах.
66. Назвіть основні фізико-хімічні властивості полімерів.
67. Назвіть основні широковідомі полімери. Чим відрізняється гетинакс від текстоліту?

ЛІТЕРАТУРА

1. Григор'єва В. В., Самійленко В. М., Сич А. М. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1991. – 461 с.
2. Курс общей химии / Под ред. Н. В. Коровина. – М.: Высшая школа, 1980. – 446 с.
3. Курс химии. В 2-х ч. / Под ред. Г. А. Дмитриева, Г. П. Лучинского, В. И. Семишина. – М.: Высшая школа, 1972. – ч.1 – 398 с., ч.2 – 215 с.
4. Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: Химия, 1983. – 702 с.
5. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981. – 679 с.
6. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978 – 775 с.
7. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1968. – 458 с.
8. Некрасов Б. В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973. – 471 с.
9. Браун Т., Лемей Г. Химия в центре наук. – В 2-х ч.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – ч.1 – 447 с., ч.2 – 520 с.
10. Дубок В. А., Котенко О. С. Хімія і фізика напівпровідників. – К.: Вища школа, 1973. – 295 с.
11. Химия окружающей среды / Под ред. Бокриса. – М.: Мир, 1983. – 738 с.
12. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. : Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – ч.1 – 528 с., ч.2 – 622 с.
13. Полинг Л., Полинг П. Химия : Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 638 с.
14. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Иванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2002. – ч.1 – 518 с., ч.2 – 783 с.
15. Корчинський Г. А. Хімія. – Вінниця: Поділля, 2000. – 525 с.

16. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія. Підручник для ВНЗ. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
17. Кемпбел Дж. Современная общая химия. – В 3-х ч. : Пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – ч.1 – 548 с., ч.2 – 478 с., ч.3 – 446 с.
18. Химия и общество: Пер. с англ., коллектив авторов. – М.: Мир, 1975. – 560 с.

Навчальне видання

Василь Григорович Петрук
доктор технічних наук, професор

ХІМІЯ

ТА ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

курс лекцій

Оригінал-макет підготовлений автором

Редактор О.Д. Скалоцька

Науково-методичний відділ ВНТУ
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК № 746 від 25.12.2001
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95, ВНТУ

Підписано до друку
Формат 29,7x42 $\frac{1}{4}$
Друк різнографічний
Тираж прим.
Зам. №

Гарнітура Times New Roman
Папір офсетний
Ум. друк. арк.

Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі
Вінницького національного технічного університету
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК № 746 від 25.12.2001
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95, ВНТУ