

Курта С.А. Будова речовини. Лекція № 13.

Тема 13. Будова речовини в агрегатному стані. Особливості кристалічного, аморфного і рідкого стану.

Мета: ознайомитись і вивчити поняття агрегатного стану речовини, розглянути діаграми агрегатних станів одно- і багатокомпонентних систем. Вивчити поняття та особливості кристалічного стану. Розглянути види і властивості кристалічних решіток, дослідження структури кристалів. Охарактеризувати види кристалічних структур, упаковок, розглянути явище дефектів в кристалах. Охарактеризувати енергетику іонних кристалів. Розглянути і вивчити поняття металів та напівпровідників. Вивчити особливості рідкого і аморфного станів. Розглянути будову рідин, зокрема рідкої води, а також аморфного стану речовини, ознайомитись і вивчити його характерні особливості. Охарактеризувати та вивчити особливості розчинів електролітів.

План:

1. Агрегатний стан речовини.
2. Міжмолекулярна взаємодія.
3. Особливості кристалічного стану.
4. Типи кристалічних решіток.
5. Деякі кристалічні структури.
6. Дефекти в кристалах.
7. Будова рідин.
8. Розчини електролітів.
9. Аморфний стан речовини.

Зміст лекції

4.1. Розділ перший

Будова речовини в агрегатному стані

4.1.1. Агрегатний стан речовини. У залежності від відстані між частинками і від сили взаємодії між ними речовина може знаходитись у твердому, рідкому і газоподібному стані.

При низькій температурі речовина знаходиться у *твердому стані*. Відстань між частинками кристалічної речовини можуть дорівнювати розмірам самої частинки $r_{AA} = r_A$. Середня потенціальна енергія більша від їх середньої кінетичної енергії $E_n > E_k$. Рух частинки у кристалах обмежений. Сили діють між частинками відносно рівноважного положення. Тому ймовірність перебування частинок тут максимальна [18].

У результаті плавлення кристалів утворюється *рідина*. Рідка речовина відрізняється від кристалічної тим, що не всі частинки знаходяться на відстані того ж порядку, що і в кристалах. Частина молекул знаходиться на значно більших відстанях. У цьому стані *середня кінетична енергія молекул*

приблизно рівна їх середній потенціальній енергії $E_n = E_k$. Твердий і рідкий стан часто об'єднують спільним терміном – конденсований стан.

У результаті кипіння речовина переходить в газоподібний стан. В цьому стані частинки знаходяться на відстані, що значно перевищує їх розміри $r_{AA} > r_A$. Сили взаємодії між ними дуже малі. Якщо у твердому стані частинки речовини створюють один стандартний агрегат певних розмірів (кристал), то у рідині – велику кількість великих агрегатів (асоціати, сольвати). А в газах зустрічаються тільки частинки, що мають 2-5 молекул речовини (асоціати, азеотропи). Середня кінетична енергія частинок газу значно більша від їх середньої потенціальної енергії $E_n \leq E_k$. Тому сили притягання між частинками речовини у газоподібному стані недостатньо для того, щоб утримати їх одне біля одного.

Стан і властивості індивідуальної речовини визначаються температурою і тиском (рис. 74.). При невисокому тиску і при вищій температурі ніж температура кипіння ($t_{\text{кип.}}$) речовина знаходиться у газоподібному стані. При нижчій температурі вона конденсується, зріджується у рідину ($t_{\text{конд.}}$). При сильному зниженні температури рідина кристалізується в твердий стан ($t_{\text{крс.}}-t_{\text{плав.}}$). У відповідності до цього фазова діаграма речовини складається з трьох полів, що відповідають кристалічному (к), рідинному (р), газоподібному (г) станам речовини. Ці області показані кривими плавлення (кристалізації), кипіння (конденсації) і сублімації-десублімації (перехід з газоподібного до твердого стану, минаючи рідкий). Точка перетину O називається потрійною точкою. При $P = P_0$ і $T = T_0$ речовина існує у трьох агрегатних станах. Точка K – обрив кривої кипіння. Вона називається критичною точкою. При $P = P_k$ і $T = T_k$ речовина кипить, і утворюється насичена пара.

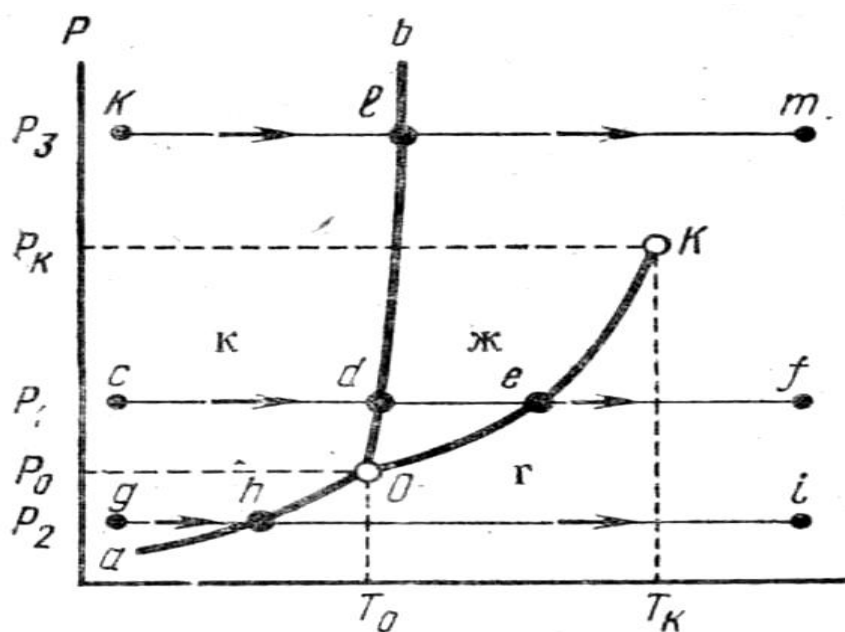


Рис. 74. Діаграма стану однокомпонентної системи

Із рис. 74 видно, що при тиску, що більший за P_0 , але менший за P_k ізобарне нагрівання твердої речовини призводить до плавлення. Після того, як

вся речовина розплавилась, підвищення теплоти призведе до підвищення температури. У точці e рідина закипає і температура перестає зростати. Після переходу у пару всієї речовини при нагріванні відбувається перегрівання пари. Чим більше взято речовини і чим значніша його теплота плавлення й кипіння, тим на більший час розтягнуться ізотермічні “перевали” через криві OB і OK .

При $P < P_0$ пройде перетворення із кристалічного стану прямо у газоподібний-сублімація. Коли $P > P_k$, нагрівання кристалів після їх плавлення приводить речовину в надкритичний стан. Чим вищий тиск, тим вищі температури потрібні для плавлення, пароутворення і сублімації. Виключення складають речовини, для яких підвищений тиск викликає зниження температури плавлення.

Чим вища температура і нижчий тиск, тим більш незалежно рухаються частинки газу. Взаємозв'язок між тиском P , температурою T і об'ємом V ідеального газу описується простим рівнянням (4.1) Менделєєва-Клапейрона:

$$PV = nRT \quad (4.1)$$

де n – число молей газу у об'ємі; T – абсолютна температура і R – універсальна газова стала. Для одного моля:

$$Pv = RT \quad (4.2)$$

де v – мольний об'єм. В умовах помірних і високих тисків та низьких температур, коли стискання проходить за рахунок об'єму:

$$P(v-b) = RT \quad (4.3)$$

У рівнянні член b враховує об'єм молекул. Взаємне відштовхування між ними можливе при малих відстанях. Рівняння $P(V-b) = \text{const}$ можна назвати рівнянням М.В. Ломоносова. При $b=0$ отримаємо при даній температурі, що $PV = \text{const}$, $p = \text{const}$.

Крім того, у неідеальному газі не можна не враховувати і сили взаємопритягання молекул. Потрібно користуватись рівнянням виду:

$$(P + P_{\text{вн}})(v-b) = RT \quad (4.4)$$

У ньому член $P_{\text{вн}}$ враховує взаємне притягання молекул. Його називають внутрішнім тиском. Це рівняння (4.4) Ван-дер-Вальса.

4.1.2. Міжмолекулярна взаємодія. При вивченні властивостей різних речовин поряд із внутрішньо молекулярними взаємодіями, що зумовлені діями валентних (хімічних) сил і характеризуються насиченістю, великими енергетичними ефектами і специфічністю, слід враховувати і взаємодію між сусідніми молекулами речовини. У процесах розширення газів, конденсації, адсорбції, розчинення, плавлення і багатьох інших виявляється дія саме цих сил. Часто їх називають *силами міжмолекулярної взаємодії, або силами Ван-*

дер-Вальса. Міжмолекулярна взаємодія має електричну природу. Вона відрізняється від хімічної тим, що проявляється на значно більших відстанях і характеризується відсутністю насиченості та специфічності. Для оцінки величини енергії вкажемо, що теплота конденсації пари в рідину, яка характеризує енергію взаємодії між молекулами пари, порівняно невелика (наприклад, для НІ близько 5 ккал/моль). Такого ж порядку енергія міжмолекулярних сил у рідині. Енергія хімічної взаємодії значно більша (так, енергія зв'язку Н–І перевищує 70 ккал/моль).

На порівняно великих відстанях r між молекулами, якщо їх електронні оболонки не перекриваються, діють тільки сили притягання [19].

Якщо молекули полярні, то відчувається їх електростатична взаємодія, що називається *орієнтаційним ефектом*. Він тим значніший, чим більший дипольний момент молекул (μ). Підвищення температури повинно послаблювати цю взаємодію, оскільки тепловий рух прагне порушити взаємну орієнтацію молекул. Притягання полярних молекул швидко зменшується з відстанню між ними. Теорія (В. Кеезом, 1912 р.) в найпростішому випадку для енергії орієнтаційної взаємодії дає таке співвідношення:

$$U_{op} = -2\mu^4 N_0 / 3RT r^6 \quad (4.5)$$

де N_0 – число Авогадро, R – універсальна газова стала і T – абсолютна температура. Це рівняння точне при високих температурах і невеликих тисках, коли відстань між диполями значно більша від довжини диполя.

Якщо молекули речовини неполярні, то орієнтаційний ефект відсутній. Потрапивши в поле сусідніх частинок (молекул, атомів, іонів), молекули поляризуються, у них виникає індукований дипольний момент. *Індукційний ефект* тим значніший, чим легше деформується молекула. Енергія взаємодії таких молекул зростає зі збільшенням μ і швидко падає зі зростанням r , але від температури не залежить, оскільки наведення диполей відбувається при будь-якому просторовому розташуванні молекул. Теорія (Дебай, 1920 р.) дає для енергії індукованої (деформаційної) взаємодії двох однакових полярних молекул таку залежність (4.6):

$$U_{ind} = -2\alpha\mu^2 / r^6, \quad (4.6)$$

де α – поляризованість

Цими двома складовими міжмолекулярне притягування не вичерпується. Орієнтаційні та індукційні притягання становлять частину ван-дер-ваальсівського притягання, причому для багатьох сполук – меншу частину його. Для таких самих речовин, як Ne і Ar, обидва доданки дорівнюють нулю (частинки цих речовин неполярні, їх електронні оболонки є доволі жорсткими). Тим не менше благородні гази зріджуються. Це свідчить про існування ще одного складника міжмолекулярних сил.

Розглянемо два атоми благородного газу. Якщо розглядати статичне розподілення зарядів у них, то ці атоми не повинні впливати один на одного. Але досвід і квантова теорія говорять про те, що в будь-яких умовах (в тому числі й при абсолютному нулі температури) частинки, які містяться в атомі, знаходяться у безперервному русі. В процесі руху електронів розподілення зарядів всередині атомів стає несиметричним, в результаті чого виникають миттєві диполі. При зближенні молекул рух цих миттєвих диполів перестає бути незалежним, що і викликає притягання. Взаємодія миттєвих диполів – ось третє джерело міжмолекулярного притягання. Цей ефект, який має квантово-механічний характер, одержав назву *дисперсійного ефекту*, оскільки коливання електричних зарядів викликають і дисперсію світла. Теорія дисперсної взаємодії була розроблена Лондоном в 1930 році. Із викладеного випливає, що дисперсні сили діють між частинками будь-якої речовини. Їх енергія виражається слідуочим рівнянням (4.7):

$$U_{дисп} = -3h\nu_0\alpha^2/4r^6 \quad (4.7)$$

де h – стала Планка, ν_0 – частота коливань, яка відповідає нульовій енергії E_0 , тобто енергії при $T=0$ (нульова енергія частинки, що коливається, виражається відношенням $E_0=h\nu_0/2$), α – поляризованість. Приблизно величину $h\nu_0$ можна вважати рівною енергії іонізації.

Табл.10

Величини $Ur^6 \cdot 10^6$ (ерг·см⁶), що характеризують орієнтаційну, індукційну та дисперсійну взаємодію між однаковими молекулами

Молекули	Взаємодія		
	Орієнтаційна	Індукційна	Дисперсійна
CO	0,0034	0,057	67,5
HCl	18,6	5,4	105
HBr	6,2	4,05	176
HI	0,35	1,68	382
NH ₃	84	10	93
H ₂ O	190	10	47

У табл. 10 наведені складові міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса для деяких речовин. Ці дані свідчать про те, що:

а) дисперсійний ефект відіграє основну роль для неполярних і мало-полярних молекул, де він значний по величині;

б) для сильно полярних молекул більшим є вклад орієнтаційного ефекту;

в) індукційний ефект, звичайно, не суттєвий по величині впливу.

Індукційний ефект стає значним лише тоді, коли полярні молекули співіснують із сильно поляризованими молекулами. Так, нітробензол в

результаті поляризаційної взаємодії утворює з нафталіном молекулярну сполуку $C_6H_5NO_2 \cdot C_{10}H_8$. Сполук схожого типу відомо досить багато.

Складаючи енергії орієнтаційної, індукційної і дисперсійної взаємодії та об'єднуючи всі сталі, у відповідності з рівняннями (4.8) одержуємо енергію міжмолекулярного притягання:

$$U_{np} = -(n/r^6) \quad (4.8)$$

$$\text{де } n = (2\mu^4 N_0 / 3RT) + 2\alpha\mu^2 + (3\alpha^2 h\nu_0 / 4)$$

Таким чином, сили притягання обернено пропорційні міжмолекулярній відстані в шостому степені.

При малих відстанях між молекулами, коли їх електронні оболонки сильно перекриваються, тобто коли електростатичне відштовхування ядер і електронів стає більшим від їх взаємного притягання, проявляється дія сил відштовхування. На існування цих сил вказує багато фактів, зокрема, мала стискуваність рідин і твердих тіл.

В першому наближенні енергія відштовхування молекул може бути виражена рівнянням (4.9):

$$U_{відум} = m / r^{12} \quad (4.9)$$

де m – позитивна стала – константа відштовхування.

Із рівняння видно, що сили відштовхування починають проявлятися на дуже малих відстанях і доволі швидко ростуть зі зменшенням r . Повна енергія взаємодії між молекулами дорівнює по рівнянню Леннарда-Джонса (4.11):

$$U = U_{np} + U_{відум} \quad (4.10)$$

$$\text{або } U = -(n / r^6) + (m / r^{12}) \quad (4.11)$$

Мінімум на сумарній кривій міжмолекулярної взаємодії відповідає $U = U_0$ і $r = r_0$ для рівноважного стану взаємодії між молекулами.

4.2. Розділ другий

Кристалічний стан речовини

4.2.1. Особливості кристалічного стану. Слово “кристал” завжди асоціюється з уявленням про багатогранник тієї чи іншої форми. Але кристалічні речовини характеризуються не тільки певною формою кристалу. Основною особливістю кристалічних тіл є їх анізотропія або векторність властивостей – залежність ряду властивостей (міцність на розрив, теплопровідність, стискуваність) від напрямку дії сил в кристалі [18].

Пояснимо це на прикладі. Із скла можна виготовити фігуру точно такої ж форми, як кристал кальциту ($CaCO_3$). Але відмінність кристала і його

скляної моделі відразу ж буде помітна – кальцит характеризується явищем подвійного променезаломлення. З іншого боку, із кам'яної солі можна виточити кулю, яка не відрізняється за зовнішнім виглядом від скляного. Однак простим випробуванням можна довести, що така куля виготовлена із кристалічної речовини.

Необхідно коротко зупинитися на деяких відомостях про форму кристалів.

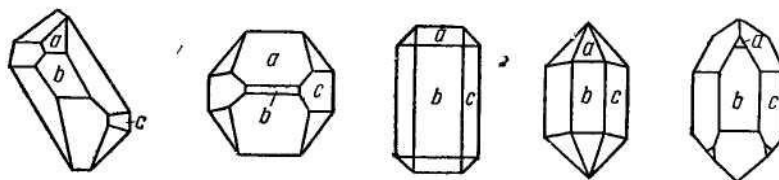


Рис. 75. Форми кристалів кварцу

Форму і властивості кристалів вивчає геометрична кристалографія і кристалохімія. Ця галузь знання почала розвиватися в XVIII ст. У її основі лежать два закони: *закон сталості двограних кутів* і *закон цілих чисел*.

Згідно з першим законом, відкритим у 1783 році Роме де Лілем (Франція) *у всіх кристалах однієї й тієї ж речовини кути між відповідними гранями рівні*. Наприклад, в кристалах хлориду натрію всі кути між гранями дорівнюють 90° . Закон сталості кутів не означає, що кристали однієї й тієї ж речовини завжди мають одну й ту ж форму. Цей стан може бути проілюстрований на прикладі кристалів кварцу (мал. 75). У кристалографії користуються спеціальними системами координат, які розташовують у досліджуваному кристалі за визначеними правилами. В якості осей координат беруть осі симетрії, а якщо такі відсутні, проводять координати паралельно до ребер кристала. Початок координат ділить наполовину відрізки осей, які знаходяться всередині кристала. Кристалографічні системи координат часто бувають непрямокутними.

Згідно із *законом цілих чисел*, що був відкритий у 1784 році Гаюї (Франція) *грані кристала завжди орієнтовані в просторі так, що відрізки, які відсікаються на трьох координатних осях кристала однією гранню, відносяться до відрізків, які відсікаються на тих же осях іншою гранню, як цілі числа*. Гаюї пояснив цей закон тим, що кристали побудовані із частинок, які мають форму багатогранників. Відкриття Гаюї закону цілих чисел, що свідчить про безперервну будову матерії, передувало працям Дальтона і вплинуло на формування його поглядів. Встановлення цього закону можна вважати однією з найважливіших віх у розвитку атомно-молекулярного вчення.

Зрозуміло, частинки, із яких складаються кристали, – атоми, іони чи молекули, не є кубиками чи паралепіпедами, але, як ми побачимо нижче, вони розташовані в кристалах у правильному порядку, утворюючи кристалічну сітку, котру можна розглядати як таку, що складається із елементарних

комірок, що мають форму паралелепіпедів. На законі цілих чисел ґрунтується зручна система позначень граней кристалів. Для кожної грані пишуть набір зворотних довжин відрізків, що відсікаються нею на осях x , y і z . Довжини виражають у відносних одиницях, які дорівнюють відрізкам, що відсікаються на відповідних осях однієї із граней (одинична грань). Такі позначення називають *індексами Міллера* (рис. 76).

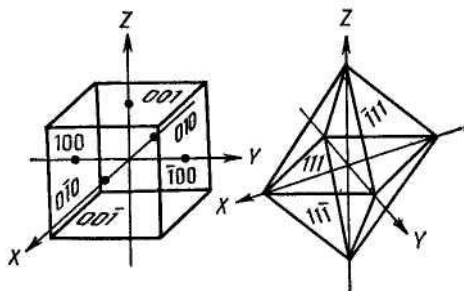


Рис. 76. Індеси Міллера

Попри величезне розмаїття форм кристалів, вони можуть бути абсолютно строго й однозначно класифіковані. Ця систематизація була введена в науку працями російського академіка А. В. Гадоліна (1867 р.). Вона базується на особливостях симетрії кристалів.

Симетричні геометричні фігури володіють одним або декількома елементами симетрії – вони мають центри, осі або площини симетрії. Центром симетрії C називають точку, яка ділить пополам всяку пряму, що через неї проходить, проведену до пересікання з гранями фігури. Площина симетрії ділить фігуру на дві частини, кожна з яких є дзеркальним відображенням другої. Віссю симетрії називають лінію, при повороті навколо якої на 360° фігура співпаде сама з собою n разів. Число n називається порядком осі. Розрізняють осі другого, третього і т. д. порядків (осі першого порядку не розглядаються; ними володітиме будь-яка фігура – поворот на 360° навколо будь-якої лінії приводить до суміщення). Крім звичайних осей симетрії існують інверсійні та дзеркально-поворотні осі. При їх наявності для суміщення фігури з собою поворот навколо осі повинен супроводжуватися поворотом на 180° навколо іншої осі, перпендикулярної до даної (інверсії), або дзеркальним відображенням від площини. У 1867 році А. В. Гадолін математично показав, що можливе існування 32 видів симетрії кристалічних форм, кожна із яких характеризується певним сполученням елементів симетрії. Тепер ми знаємо кристали всіх 32 видів симетрії (в часи А. В. Гадоліна було відомо близько 20 видів).

Усі види симетрії кристалів поділяються на три категорії: нижчу, середню і вищу. Кристали нижчої категорії не мають осей вищого порядку; для середньої категорії характерна вісь вищого порядку, для вищої – кілька таких осей. Категорії поділяються на кристалічні системи або *сингонії*.

Нижча категорія включає три *сингонії* – *триклинну*, *моноклинну* та *ромбічну* (рис. 77 фіг.1) У кристалах триклинної сингонії немає ні осей, ні

площин симетрії, може бути відсутнім (але не обов'язково) і центр симетрії. Прикладами речовин, які кристалізуються в триклинній системі, є $K_2Cr_2O_7$ і $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. У моноклинних кристалів ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $C_4H_6O_6$ – винна кислота) може бути як вісь, так і площина симетрії, однак не може бути кілька осей або площин симетрії (рис. 77 фіг.2). Для ромбічної системи ($BaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ та ін.) характерна наявність кількох елементів симетрії – декількох осей або площин (рис. 77 фіг.3).

Середня категорія поділяється на три сингонії, які називаються за типом головної осі (вісь вищого порядку): тригональна (рис. 77 фіг.4), тетрагональна (рис. 77 фіг.5) і гексагональна (рис. 77 фіг.6).

Вища категорія має тільки одну сингонію – кубічну (рис. 77 фіг.7). Кристали цієї сингонії (наприклад, CaF_2 , $NaCl$, $NaClO_3$) мають кілька осей вищого порядку. На рис. 77 наведені приклади кристалів, які належать до всіх названих сингоній.

Необхідною умовою для утворення кристалів високої симетрії є симетричність їх складових частин. Оскільки більшість молекул (зокрема, багато органічних молекул) несиметрична, то і кристали високої симетрії становлять лише невеличку частинку від загальної кількості відомих.

Є багато випадків, коли одна й та сама речовина існує в різних кристалічних формах, тобто відрізняється за внутрішньою будовою, а тому й за своїми фізико-хімічними властивостями.

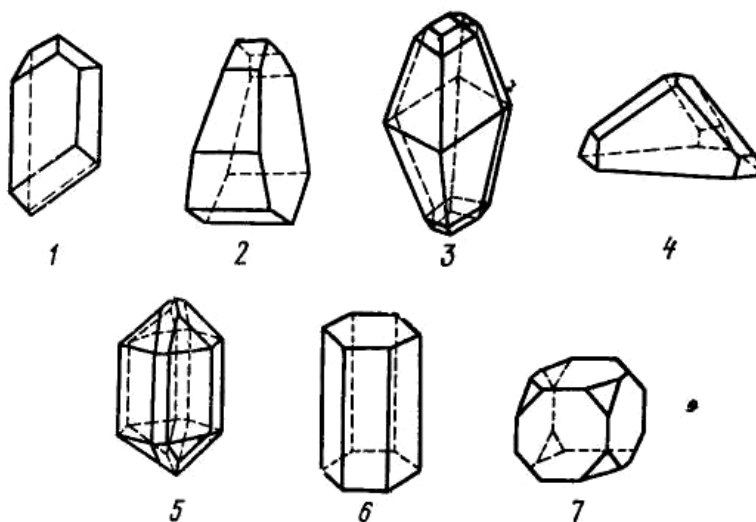


Рис. 77. Кристали сингоній: 1 – триклинна; 2 – моноклинна; 3 – ромбічна; 4 – тригональна; 5 – тетрагональна; 6 – гексагональна; 7 – кубічна

Таке явище називається поліморфізмом. Наприклад, для силіцій (SiO_2) діоксиду відомі три модифікації: *кварц*, *тридиміт* і *кристалобаліт*. При певній температурі стійким є тільки одна із поліморфних видозмін речовини. Так, при звичайній температурі стійка форма SiO_2 – кварц, тридиміт стійкий в інтервалі $870-1470^\circ C$, кристалобаліт – вище $1470^\circ C$. Перехід нестійкої форми в стійку при низькій температурі часто відбувається дуже повільно, речовина

може тривалий час існувати в нестійкому, або, як кажуть, метастабільному стані.

Багато газоподібних за звичайних умов речовин, перетворюючись при охолодженні в кристали, утворюють декілька модифікацій. В останні десятиліття у зв'язку з проведенням досліджень при високих тисках було виявлено, що утворення різноманітних кристалічних модифікацій при високих тисках також є типовим. Таким чином, можна говорити про широку поширеність явища поліморфізму. Так, виявилось, що є сім модифікацій KNO_3 , 8 модифікацій Na_2SO_4 , 16 модифікацій нафталіну.

Серед кристалічних тіл нерідко також спостерігається явище *ізоморфізму* – властивість атомів, молекул або іонів заміщувати одне одного в кристалічній сітці, утворюючи змішані кристали. Так, наприклад, безколірні кристали алюмокалієвих галунів $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і фіолетові кристали хромокалієвих галунів $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ мають однакову октаедричну форму. Якщо приготувати розчин, який містить обидві речовини, а потім його випарувати, то виділяються кристали, які містять алюміній і хром. Те саме відбувається при випаровуванні розчину, що містить $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Змішані кристали* є абсолютно однорідними сумішами твердих речовин – це *тверді розчини* заміщення. Тому можна сказати, що *ізоморфізм* – це здатність утворювати *тверді розчини* заміщення.

Ми навели приклади найбільш досконалого ізоморфізму – речовини споріднені і за хімічним складом, і за типом хімічного зв'язку, і за формою кристалів, і за структурою, і за валентністю елементів, і за розміром частинок, які одна одну заміщують.

Якщо ж дотримуються не всі ознаки схожості або тільки одна із них, наприклад, ізоструктурність, то ізоморфізм є недосконалим (що може проявитися в обмеженій заміщеності) або ж взагалі відсутнім. Так, недосконалий ізоморфізм SrSO_4 і KBF_4 ; кристали NaCl і KCl не ізоморфні, хоча і тип зв'язку, і хімічний склад, і форма, і будова їх тотожні; відчувається різниця в радіусах Na^+ і K^+ . Різниця атомних радіусів і типу хімічного зв'язку робить зрозумілою неізоморфність кристалів CuCl і CuZn , які мають однакову структуру і однакову форму. Хоча $r_{\text{Na}^+} \approx r_{\text{Cu}^+}$, однак NaCl і CuCl також неізоморфні; схожість порушена значною відмінністю поляризаційних властивостей катіонів і сингонією кристалів.

4.2.2. Типи кристалічних решіток. Кристалічні решітки поділяються на кілька типів в залежності від виду частинок, які знаходяться у вузлах решітки, і від характеру зв'язку між ними.

У вузлах атомних кристалічних решіток знаходяться нейтральні атоми, поєднані ковалентними зв'язками. Речовин, які мають *атомну решітку*, порівняно небагато. До них відносяться *алмаз, кремній*, сполуки деяких елементів з вуглецем і кремнієм – *карбіди і силіциди*. В цих твердих тілах усі атоми однаково зв'язані один з одним. У структурі атомного кристала неможливо виділити окремі молекули. Весь кристал можна розглядати як одну гігантську молекулу. Оскільки ковалентні зв'язки доволі міцні, то речовини,

які мають атомні решітки, завжди є твердими, тугоплавкими і малолеткими, практично нерозчинними [19].

В *молекулярних кристалічних* решітках у вузлах знаходяться молекули. Більшість речовин з ковалентним зв'язком утворюють кристали такого типу. Молекулярні решітки утворюють *тверді гідроген, хлор, двооксид карбону* та інші речовини, які за звичайної температури газоподібні. Кристали більшості *органічних речовин* також відносяться до цього типу. Таким чином, речовин з молекулярною кристалічною решіткою відомо дуже багато. Молекули, які знаходяться у вузлах решітки, пов'язані одна з одною міжмолекулярними силами. Оскільки міжмолекулярні сили значно слабші від сил хімічного зв'язку, то молекулярні кристали легкоплавкі, характеризуються значною леткістю, твердість їх невелика. Особливо низькі температури плавлення і кипіння у тих речовин, молекули яких неполярні. Наприклад, кристали парафіну дуже м'які, хоча ковалентні зв'язки C–C у вуглецевих молекулах, із яких складаються ці кристали, настільки ж міцні, як і зв'язки в алмазі. Кристали, що утворені благородними газами, також слід віднести до молекулярних, оскільки валентні сили в утворенні цих кристалів ролі не відіграють, і зв'язки між частинками тут мають той самий характер, що і в інших молекулярних кристалах. Це зумовлює значно більшу величину міжатомних відстаней в цих кристалах.

Іонні кристалічні решітки, у вузлах яких поперемінно знаходяться позитивні й негативні іони, характерні для сполук елементів, які *сильно відрізняються за електронегативністю*. Типовими представниками цього класу речовин є фториди лужних металів. Як і у випадку атомних решіток, в іонних кристалах не можна виділити окремі молекули (немає переважаючої взаємодії даного іона з яким-небудь одним іоном протилежного знаку). Кристал можна розглядати як одну гігантську молекулу. Зв'язки між іонами міцні, тому іонним сполукам властиві високі температури плавлення, мала леткість, велика твердість, хоча звичайно дещо менша, ніж для речовин з атомною решіткою. Слід звернути увагу на дві обставини. По-перше, твердість і тугоплавкість не обов'язково пов'язані тільки з іонними силами. Твердість і тугоплавкість іонних сполук часто менша, ніж речовин з атомною решіткою. По-друге, багато іонних кристалів містять в собі багатоатомні іони, такі як SO_4^{2-} , NO_3^- , $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ тощо. У той час, як зв'язок між частинками, що утворюють таку решітку, є іонним, всередині складних іонів атоми, як правило, поєднані ковалентним зв'язком. Оскільки *комплексні іони мають більші розміри*, то при рівності зарядів сили взаємодії частинок в решітці, що містить багатоатомні іони, значно слабші, ніж у решітці, що складається із одноатомних іонів. Зважаючи на це температури плавлення і твердість речовин, які містять багатоатомні іони, більш низькі. Наприклад, температура плавлення NaCl дорівнює 801°C , а NaNO_3 – тільки 311°C .

Кристалічні решітки, які утворюються металами, називаються *металевими*. У вузлах таких решіток знаходяться позитивні іони металів, а валентні електрони можуть пересуватися поміж ними у різних напрямках. Сукупність вільних електронів інколи називають електронним газом. Така

будова решітки зумовлює більшу електропровідність, теплопровідність і високу пластичність металів. При механічній деформації не відбувається розрив зв'язків і руйнування кристала, оскільки атоми, що його складають, начебто плавають в хмарі електронного газу.

4.2.3. Деякі кристалічні структури. Як уже мовилося, частинки в кристалах розташовані в певному порядку, утворюють кристалічну решітку.

Подібно до зовнішніх форм кристалів кристалічні решітки можуть бути класифіковані за їх симетрією. Ще задовго до розробки експериментальних методів дослідження структури у 1890 р. така класифікація була виведена математично Є. С. Федоровим, який показав, що для решіток можливі 230 варіантів сполучення елементів симетрії. Ці сполучення одержали назву федоровських груп симетрії. Комбінацій елементів симетрії для кристалічних решіток значно більше, ніж для зовнішніх форм кристалів, внаслідок появи додаткових елементів, що характеризують внутрішню симетрію кристалів.

Будь-яку кристалічну решітку можна розглядати як таку, що складається з елементарних комірок. *Елементарною коміркою називають ту найменшу частину кристалу, яка має всі особливості структури, характерні для даної решітки.*

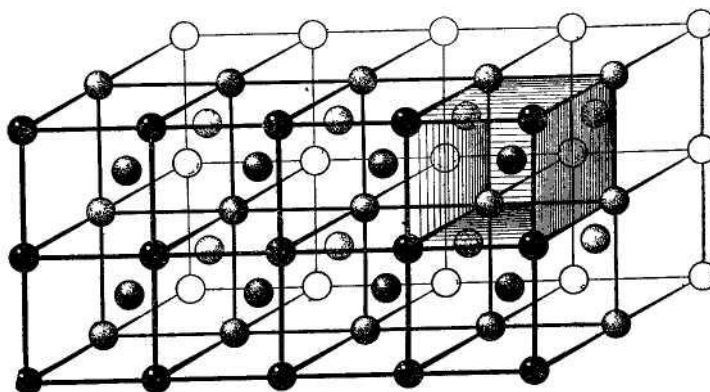


Рис. 78. Кристалічна решітка натрію

На рис. 78. Штриховкою показана одна із елементарних комірок металічного натрію. Елементарна комірка являє собою паралелепіпед, переміщуючи який у напрямку кожної із трьох координатних осей x , y і z , розташованих паралельно до ребер фігури, можна побудувати кристалічну решітку. Ця операція нагадує кладку цегли. Довжини ребер елементарного паралелепіпеда, що позначаються літерами a , b і c (їм відповідають координати x , y і z), називаються параметрами комірки. Елементарну комірку можна повністю охарактеризувати, вказавши величини ребер паралелепіпеда, кутів між ними і координати атомів у комірці. Останні часто виражають у відсотках відповідних параметрів комірки.

Розглядаючи будову кристалічних речовин, потрібно розрізняти поняття про структуру і структурний тип. Структурний тип характеризує відносне розташування атомів у просторі без вказівки відстаней між ними. Коли ж ми

хочемо охарактеризувати структуру тієї чи іншої речовини, то крім структурного типу повинні вказати також параметри елементарної комірки. Найменування структурного типу дається одній із речовин, які мають решітку даного типу. Велика кількість структур може відноситися до одного й того ж структурного типу. Наприклад, багато металів утворюють кристали, які належать до структурного типу магнію. Нижче описані деякі структурні типи, характерні для неорганічних речовин.

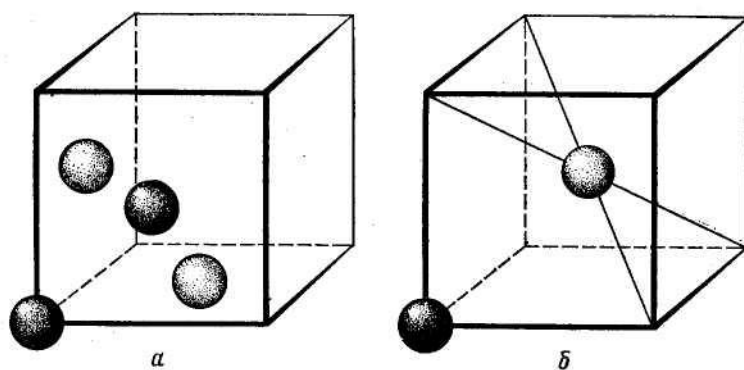


Рис. 79. Елементарна ланка кристалічної решітки: а – міді; б – натрію

Почнемо розгляд зі структури металів. Як уже вказувалося, для більшості металів характерна максимально щільна упаковка частинок. Існують два варіанти щільнішої упаковки сферичних тіл – кубічна і гексагональна.

Деякі метали мають інший тип кристалічної решітки – кубічну об’ємноцентровану. Таку структуру, зокрема, має залізо (α -форма заліза, стійка при кімнатній температурі). Як видно з рис. 79, б, кубічну об’ємноцентровану кристалічної решітки має мідь, координаційне число в цьому випадку дорівнює 8. Структуру, схожу з об’ємноцентрованою решіткою металів, має хлорид цезію. На відміну від металічних решіток ця структура складається з різних частин – іонів Cl^- і Cs^+ .

Структурні типи NaCl і CsCl доволі широко зустрічаються серед неорганічних речовин, зокрема структури усіх галідів лужних металів належить до цих типів. У звичайних умовах решітку типу хлориду цезію мають CsCl , CsBr і CsI , решта галідів лужних металів мають структуру типу NaCl . При дуже високих тисках слід очікувати поліморфний перехід від структури NaCl до більш щільної структури CsCl . Недавно це було встановлено дослідним шляхом для багатьох галідів лужних металів.

4.2.4. Дефекти в кристалах. Розглянуте правильне розташування частинок в кристалах (кристалічна решітка зі строго визначеними параметрами і повторенням абсолютно однакових елементарних комірок) є уявною схемою, від якої в дійсності завжди бувають відхилення. Можна сказати, що повністю впорядковане розташування частинок відповідає ідеальним кристалам, до

яких більш або менш наближаються утворювані в природі й одержані штучно реальні тверді речовини.

Відхилення від ідеального розташування атомів у кристалах називають дефектами. Вони мають великий, іноді вирішальний вплив на властивості кристалічних речовин.

Неправильне розташування окремих атомів в кристалічній решітці створює точкові дефекти. У кристалі, який складається із однакових атомів, наприклад в кристалі металу, в якійсь частині решітки може бути відсутнім один із атомів. На його місці буде порожнина, навколо неї – викривлена структура (рис. 80, *a*). Такий дефект називається вакансією. Якщо ж атом даної речовини або атом суміші потрапляє між атомами у вузлах решітки (рис. 81, *б*), то виникає дефект проникнення.

Картина ускладнюється при переході від металічного кристала до іонного. Тут повинна спостерігатися електронейтральність, тому утворення дефектів пов'язане з перерозподілом зарядів.

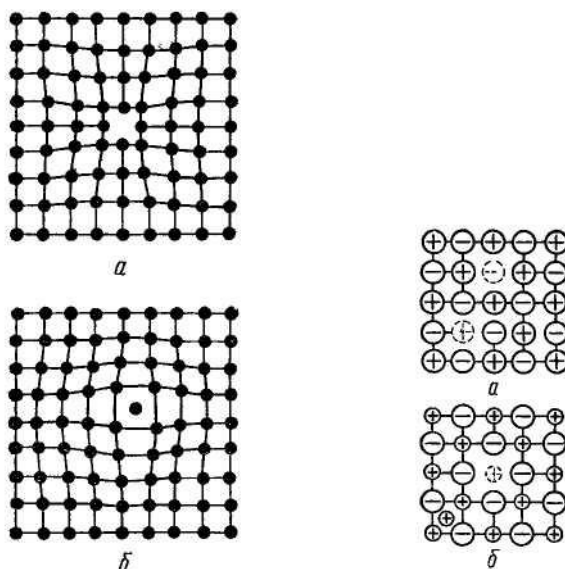


Рис. 80. Точкові дефекти:
a – вакансія;
б – проникнення

Рис. 81. Точкові дефекти
в іонних кристалах:
a – дефект Шоттки;
б – дефект Френкеля.

Вакансія катіона в іонному кристалі називається **дефектом Шоттки**. Проникнення іона в міжвузля супроводжується появою на його попередньому місці вакансії, яку можна розглядати як центр заряду протилежного знака. Тут ми маємо **дефект Френкеля** (рис. 81). Наведені назви дані на честь австрійського вченого Шоттки і радянського фізика Я. І. Френкеля, які вперше теоретично розглянули утворення відповідних дефектів [1].

Точкові дефекти виникають з різних причин, в тому числі і в результаті теплового руху частинок. Вакансії (а також дефекти проникнення) можуть переміщуватися по кристалі – в порожнечу потрапляє сусідній атом, його

місце звільняється і т. д. Цим пояснюється дифузія в твердих тілах та іонна провідність кристалів солей і оксидів, які стають помітними при високих температурах, в розплавах.

Дефекти Френкеля завжди утворюються в результаті переміщення катіонів. Вони зазвичай значно менші від аніонів і легше проникають в решітку. Утворення цих дефектів, наприклад, інтенсивно відбувається в AgBr, де концентрація іонів Ag^+ у міжвузлях при 210°C і 300°C становить відповідно 0,076% і 0,4%. Виникненню дефектів Френкеля сприяє малий радіус катіонів і легка деформованість, тобто висока поляризованість, аніонів. Навпаки, дефекти Шоттки характерні для сполук, де катіони і аніони мають приблизно однакові розміри і мало поляризовані, що утруднює проникнення.

Відсутність одного із елементів у деяких вузлах решітки сполуки змінює її склад – зумовлює відхилення від стехіометрії.

Залежно від умов одержання і зростання кристалів кількість вакансій може бути різною, тому нестехіометричні сполуки зазвичай мають нестабільний склад. До таких речовин відносяться добре вивчені оксид і карбід титану. Їх склад можна виразити у загальному вигляді формулами зі змінним індексом x : $\text{TiO}_x = 0,70 / 1,30$ і $\text{TiC}_x, x = 0,60 / 1,00$.

Відхилення від стехіометрії можуть бути пов'язані з дефектами проникнення. Можливі різні комбінації двох розглянутих механізмів. Дослідження останніх десятиліть виявили серед неорганічних речовин величезну кількість нестехіометричних сполук. Такими є більшість оксидів, нітридів, гібридів, карбідів і силіцидів d -елементів.

Своєрідні дефекти утворюються при проникненні атомів лужних металів в кристалічні решітки їх галогенів. Ці дефекти можна створити нагріванням кристалів у парах металів. Кристали забарвлюються. Так, NaCl в парах калію – синіє. Попадаючи в кристал, атоми лужного металу віддають свої електрони аніонним вакансіям, в результаті чого виходять своєрідні системи “вакансія – електрон”, схожі за властивостями (зокрема, спектрами) на одноелектронні атоми. Такі *дефекти називають F-центрами*.

Крім розглянутих точкових дефектів у кристалах завжди є також *дислокації – дефекти, пов'язані зі зміщенням рядів атомів*. Дислокації бувають крайовими і гвинтовими. Перші зумовлені обривом площин, заповнених атомами; другі – взаємним зсувом площин, що відповідають повертанню однієї із них навколо перпендикулярної їй осі [20].

4.3. Розділ третій

Рідкий і аморфний стани речовини

4.3.1. Будова рідин. Рідкий агрегатний стан є проміжним між кристалічним і газоподібним. Тому при високих температурах властивості рідини наближаються до властивостей неідеального газу (де доволі часті багатократні зіткнення молекул), при низьких – до властивостей кристалічної речовини. Так, якщо рідину нагрівати під зростаючим тиском (інакше вона перетвориться в пару), то можна досягнути такого стану, при якому

пароутворення рідини не супроводжується витратами енергії. Цей стан називається критичним. Йому відповідають критичні температура і тиск, різні для різних речовин. У критичній точці всі властивості рідини і пари (енергія, щільність) стають тотожними (рис. 74). Відповідно, якщо рідину нагрівати при критичному тиску, то при досягненні критичної температури вона нічим (ні характером руху частинок, ні структурою) не буде відрізнятися від своєї пари [16].

З іншого боку, схожість рідини з газом (терміни “газ” і “пара” треба вважати синонімами) в міру зниження температури поступається все більшій посилюючій схожості її з відповідними кристалами. Ця схожість стає максимальною в точці кристалізації, але обидва стани все-таки відрізняються. Однак зміна властивостей речовини при її затвердінні (плавленні), як правило, невелика. Так, для більшості речовин *зміна об’єму при кристалізації становить близько 10%*. Це означає, що *міжчастинкова відстань* змінюється всього лиш на 3%, тобто що розташування частинок в рідині близьке до їх розташування в кристалі. Близькість теплоємностей рідкої розплавленої й затвердлої речовини свідчить про подібність теплового руху частинок в рідких і твердих тілах. Їх енергетична схожість в точці плавлення підтверджується й тим, що відміна теплоти пароутворення $\Delta H_{\text{пар}}$ від теплоти плавлення $\Delta H_{\text{пл}}$ невелика. Так, для НІ $\Delta H_{\text{пар}} = 5$, а $\Delta H_{\text{пл}} = 0,7$ ккал/моль. Інакше кажучи, в рідині, принаймні поблизу точки кристалізації, властиве кристалам впорядковане розташування частинок втрачається лише частково, як це було розглянуто для води і льоду. Уявлення, що ґрунтується на близькості рідини до кристала, вперше висунув Я. І. Френкель (1934 р.).

Результати рентгенівського аналізу рідин можна пояснити, уявивши їх структуру або як сукупність множини ультрамікроскопічних значно деформованих агрегатів, або у вигляді безперервної структурної сітки, в якій елементи структурного порядку обмежені найближчими сусідами [1].

Перша гіпотеза означає, що величезна кількість найменших “кристалічних острівців” (вони одержали назву сиботоксичних груп) розділені областями неупорядкованого розташування частин. Ці групи не мають різких кордонів, плавно переходячи в області неупорядкованого розташування частинок. При переміщенні вони не тільки безперервно втрачають одні частинки і наповнюються іншими, але можуть руйнуватися і створюватися знову. Як і в газі, вони переміщуються по об’єму; як і в кристалах, коливаються близько стану рівноваги. Нагрівання скорочує час “осілого” життя сиботоксичних груп, охолодження приводить до протилежного результату. Таким чином, уявлення про рідину формується на основі результату синтезу уявлень про гази і кристали.

Друге уявлення зводиться до уявлення про квазікристалічну структуру рідини: кожна молекула оточена сусідніми, які розташовуються навколо неї майже так само, як і в кристалі тієї ж речовини. Однак у другому шарі виявляються відхилення від впорядкованості, які збільшуються в міру віддаленості від початково взятої молекули. Інакше кажучи, відхід від правильного розташування в міру віддалення від даної молекули систематично зростає і на

великій відстані стає дуже значним – в рідині існує ближній порядок. Цим будова рідини відрізняється від будови кристалів, що характеризується строгою повторюваністю одного й того ж елемента структури (іона, атома, групи атомів, молекул) у всіх напрямках, тобто дальнім порядком. Таким чином, при $T \rightarrow T_{\text{крист}}$ рідина є викривленим кристалом, в якому втрачено дальній порядок.

Якому погляду надати перевагу, сказати важко. Важливо те, що в рідині існує певний порядок, тим вищий, чим ближче рідина до точки плавлення. Обидві гіпотези пояснюють властивості рідини.

Вивчення розсіювання рентгенівського проміння в рідинах, які складаються із багатоатомних молекул, довело не тільки впорядковане розташування молекул, але й відому закономірність у взаємній орієнтації частинок. Ця орієнтація підсилюється для полярних молекул.

Хоча при кристалізації рідини в загальному розподіленні частинок змінюється незначно, однак воно все-таки змінюється. В останньому випадку, коли кристалізація потребує значної “переупаковки” частинок, її здійснення потребує зусиль. Затримка кристалізації зумовлює можливість переохолодження рідини (охолодження її нижче від точки плавлення). Оскільки можливий ступінь переохолодження буде при інших умовах тим більший, чим менш “ізоструктурна” речовина в рідкому і твердому стані. За здатністю до переохолодження можна непрямо судити і про будову рідини.

Невпорядкований рух молекул рідини приводить до безперервної зміни відстаней між ними. Це можна виразити словами: структура рідини носить статистичний характер. У цьому полягає суттєва відмінність рідини від кристалів. Статистичний характер впорядкованого розташування молекул рідини приводить до флуктуацій – безперервних відхилень не тільки від середньої густини, але й від середньої орієнтації, оскільки молекули рідини здатні утворити групи, в яких переважає певна орієнтація. Чим менша величина цих відхилень, тим частіше вони зустрічаються.

Із рідких тіл для неорганічної хімії великий інтерес представляє вода і водні розчини електролітів. Тому ми детальніше зупинимося на їх будові.

4.3.2. Розчини електролітів. Більшість неорганічних речовин у розчинах значною мірою дисоційовані на іони. Існування іонів у розчинах електролітів зумовлює їх електропровідність, швидке протікання обмінних реакцій і багато інших особливостей.

Причиною, що викликає розпад розчиненої речовини на іони, є інтенсивна взаємодія іонів з молекулами розчинника – *сольватація іонів*. Частим випадком сольватації іонів є гідратація – їх взаємодія з водою [18].

Вперше на значення взаємодії між розчиненою речовиною і розчинником вказав у 60-х роках XIX ст. Д. І. Менделєєв, що висунув *хімічну теорію розчинів*, згідно з якою водні розчини містять ряд нестійких сполук розчиненої речовини – *гідратів*. Застосувавши фізико-хімічні методи дослідження, Д. І. Менделєєв довів існування таких сполук у рідкій фазі (в системах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$). Дійсно, тепер ми знаємо, що у розчинах існують відносно стійкі молекулярні групи, утворені

молекулами розчинника і розчиненої речовини. При зменшенні полярності розчинника прагнення до утворення молекулярних сполук падає. Нерідко зв'язок розчинника з розчиненою речовиною зберігається і в твердому стані – при кристалізації із розчину часто виділяються кристалосольвати. Прикладами таких речовин є $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Якщо кристалізаційна вода входить до складу багатьох солей, то “кристалізаційний спирт” зустрічається нечасто, а, наприклад, “кристалізаційний октан” – дуже рідко.

Уявлення про гідратацію іонів, введене в науку в 1890 р. І. А. Каблуковим та В. А. Кістяковським, яке об'єднало теорію електролітичної дисоціації Арреніуса з хімічною теорією розчинів Д. І. Менделєєва, виявилось надзвичайно продуктивним для пояснення властивостей розчинів електролітів.

Інтенсивність взаємодії іонів з молекулами води може бути охарактеризована теплотою гідратації $\Delta H_{\text{г}}$ – кількістю теплоти, яка виділяється при переході одного грам-іона ($6,023 \cdot 10^{23}$ іонів) із вакууму у водний розчин. Величина $\Delta H_{\text{г}}$ може бути знайдена із експериментальних даних; є також методи теоретичного її розрахунку.

Для розрахунку $\Delta H_{\text{г}}$ із експериментальних даних потрібно знати енергію кристалічних сіток U_0 і теплоту розчинення солей $\Delta H_{\text{р}}$. Процес розчинення солі можна умовно розбити на дві стадії – руйнування кристалічної решітки, що супроводжується поглинанням теплоти, рівним U_0 , і гідратація, в результаті якої виділяється кількість теплоти $\Delta H_{\text{г}}^1$. Очевидно, що тепловий ефект розчинення солі рівний алгебраїчній сумі цих величин: $\Delta H_{\text{р}} = \Delta H_{\text{г}} + U_0$, звідки:

$$-\Delta H_{\text{г}} = U_0 - \Delta H_{\text{р}}. \quad (4.12)$$

Як ми знаємо, енергії кристалічних решіток відомі для багатьох солей, а теплоти розчинення порівняно легко визначаються експериментально. Маючи ці величини, за допомогою рівняння можна знайти теплоту гідратації. Можна також визначити зміну ентропії при гідратації $\Delta S_{\text{г}}$ і за рівнянням $\Delta G_{\text{г}} = \Delta H_{\text{г}} - T\Delta S_{\text{г}}$ вирахувати зміну енергії Гіббса при переході іонів із вакууму в розчин. Величину $\Delta G_{\text{г}}$ часто називають енергією гідратації. Енергії і теплоти гідратації відрізняються на кілька відсотків і значення $\Delta G_{\text{г}}$ часто замінюють величинами $\Delta H_{\text{г}}$, які відомі для більшої кількості іонів.

При розрахунку одержуємо суму теплот гідратації обох іонів, що утворюють сіль, – катіонів та аніонів. Для знаходження теплот гідратації окремих іонів цю величину слід розділити на складові для катіонів і аніонів. Вибір правильного методу розділення є доволі складним завданням. У 1953 р. А. Ф. Капустинський, С. І. Дракін і Б. М. Якушевський показали, що ізоелектронні іони, які мають різний знак заряду (наприклад, Na^+ і F^- , K^+ і Cl^-), у водних розчинах мало відрізняються за властивостями, і ця відмінність зменшується зі зростанням розмірів іонів. Тому можна з точністю визначити

¹ За прийнятим в сучасний час правилом знаків виділенню теплоти відповідає знак “мінус”.

характеристики іонів Cs^+ і Γ , розділивши наполовину сумарні величини для CsI . Маючи ці величини, можна одержати дані і для інших іонів. Енергії гідратації однозарядних іонів є величинами порядку 100 ккал, двозарядних – порядку 300-600 ккал, тризарядних – 800-1100 ккал. Таким чином, енергетичний ефект гідратації не менш значний, ніж ефект звичної хімічної взаємодії. Енергії гідратації іонів у групі періодичної системи зменшуються (що пов'язано зі зростанням радіусів іонів).

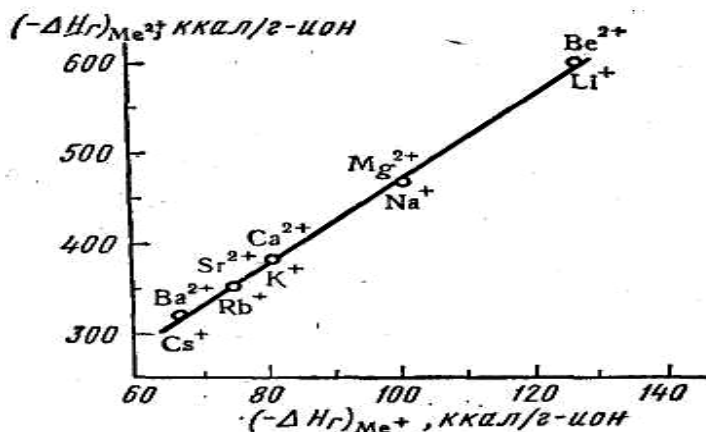


Рис. 82. Взаємозв'язок теплот гідратації катіонів Me^+ і Me^{2+}

На рис. 82 показана аналогія у зміні теплот гідратації одно- і двозарядних іонів із конфігурацією благородних газів.

Більшість іонів у розчині міцно пов'язані з їх молекулами води, що їх оточують. Вони утворюють гідратні комплекси. Останні нерідко зберігаються при виділенні солі із розчину в утворених при цьому кристалогідратах. Наприклад, рентгеноструктурний аналіз таких сполук, як $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, показує, що в них містяться комплексні іони $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

Точні рентгенографічні дослідження будов розчинів (А. Ф. Скришевський, А. К. Дорош) показали, що ті ж відстані між іоном і молекулами H_2O зберігаються і в рідкій фазі.

Таким чином, гідратацію можна розділити на первинну (взаємозв'язок іона з найближчими молекулами води) і вторинну (взаємодія з більш далекими молекулами H_2O).

Вперше рівняння для теоретичного розрахунку енергії гідратації було виведено в 1920 р. Борном. Енергію переходу іона із вакууму у водний розчин можна представити як різницю робіт зарядження частинки в цих середовищах. Іон спрощено вважається похідною сферою з радіусом r .

Роботу зарядження сфери можна розрахувати [1], уявивши собі, що заряд малими порціями $dq_1, dq_2 \dots$ переноситься з безкінечності на поверхню цієї сфери. Робота dA , яка здійснюється при створенні додаткового заряду dq

на поверхні сфери, заряд якої уже дорівнює q , виразиться співвідношенням (4.13):

$$dA = qdq / r \quad (4.13)$$

Сумарна робота, яка відбувається при збільшенні заряду від 0 до q , буде дорівнювати

$$A = \int_0^q (q/r) dq = q^2 / 2r \quad (4.14)$$

Для заряду, вміщеного в середовище з діелектричною проникністю (ϵ), аналогічно можна знайти:

$$A = q^2 / 2\epsilon r \quad (4.15)$$

У результаті віднімання обох виразів виводиться рівняння для енергії гідратації:

$$\Delta G_r = (q^2 / 2r) [1 - (1/\epsilon)]. \quad (4.16)$$

Оскільки для іонів $q = ez$, то останнє рівняння може бути записане у вигляді:

$$- \Delta G_r = (e^2 z^2 / 2r) [1 - (1/\epsilon)] \quad (4.17)$$

Це рівняння (4.17) отримало назву рівняння Борна. Воно дає величини енергій гідратації, які відрізняються від експериментальних значень, як правило, на кілька десятків відсотків. Іон вважається зарядженою похідною сферою, а розчинник – безперервним середовищем з діелектричною проникністю ϵ . Однак це рівняння доволі просте і дає можливість правильно оцінити порядок величини ΔG_r , тому воно широко використовується.

В останні роки з'являється все більше даних, які показують, що взаємодія іонів з молекулами розчинника значною мірою зумовлена квантово-механічними факторами і за своєю природою аналогічна утворенню координаційного зв'язку в комплексних сполуках.

Початок такому розгляду сольватації був покладений в уже згаданій роботі Бернала і Фаулера, які звернули увагу на той факт, що енергії гідратації катіонів близькі за величиною до суми енергій іонізації $\sum I$, що відповідають перетворенню нейтрального атому у відповідний іон. У зв'язку з цим Бернал і Фаулер припустили, що взаємодія іонів з розчинником полягає в основному в поверненні іонові електронів, яких йому не вистачає для утворення нейтральної частинки. Далі такий підхід був розвинений В. А. Михайловим та С. І. Дракіним, що розробили метод розрахунку енергій та ентропій гідратації, який добре узгоджується з експериментальними даними.

Оскільки іон, що знаходиться в розчині, утворює сольватний комплекс в основному за рахунок взаємодії з неподільними парами електронно-донорних атомів розчинника (звичайно, атомами кисню чи нітрогену), то енергії

сольватації іонів у різних розчинниках з однаковим електронно-донорним атомом дуже близькі.

При розгляді сольватації іонів слід також брати до уваги ефект проникнення іона в структуру розчинника, в результаті чого в розчиннику утворюється порожнина, і рвуться зв'язки, що існують між молекулами. Для водних розчинів енергія утворення такої порожнини A_{Π} може бути приблизно вирахована, виходячи з енергії водневого зв'язку $E_{O..H}$, яка рівна 5 ккал/моль, за рівнянням (4.18):

$$A_{\Pi} = 0,9 n E_{O..H}, \quad (4.18)$$

де n – координаційне число іона: фактор 0,9 враховує, що приблизно 10% водневих зв'язків у воді при 25°C вже розірвано.

Як ми знаємо, кожна молекула H_2O може утворювати чотири водневі зв'язки зі своїми сусідами. Будучи оберненою однією стороною до іона, вона може утворювати з наближеними молекулами другої гідратної оболонки лише два водневі зв'язки. Оскільки зв'язок виникає між двома молекулами, на "долю" кожної припадає $\frac{1}{2}$ енергії зв'язку. Звідси у рівнянні з'являється утворення $n E_{O..H}$. З урахуванням викладеного виразу для величини енергії гідратації іона ΔG_T можна представити сумою:

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^I + \Delta G_2^{II} - A_n, \quad (4.19)$$

де ΔG_2^I і ΔG_2^{II} – відповідно енергії первинної і вторинної гідратації.

Рівняння Борна, що не враховує донорно-акцепторної взаємодії іона з розчинником, дає неточний результат при розрахунку повної енергії гідратації, але воно придатне для обчислення енергії вторинної гідратації. Для розрахунку ΔG_2^{II} у рівняння слід підставити радіус гідратного комплексу, який складається із радіуса іона та діаметра молекули води. Знайшовши A_{Π} і ΔG_2^I і знаючи експериментальні значення ΔG_2^I , можна вирахувати ΔG_2^I . Як видно, ΔG_2^I більше від ΔG_2^{II} . Рис. 83 показує, що ΔG_2^I для іонів благородних газів типу енергія пропорційна ΣI

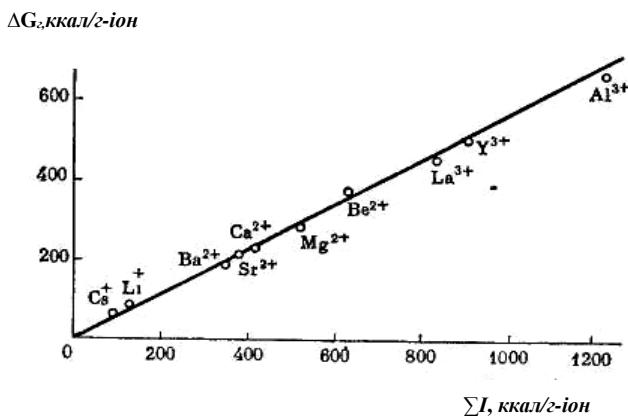


Рис. 83. Взаємозв'язок енергії первинної гідратації з сумарною енергією іонізації

Все сказане вище про сольватацію іонів відноситься до дуже розбавлених розчинів. При переході до розчинів середніх і високих концентрацій картина взаємодії значно ускладнюється. Тут на взаємодію іонів з розчинником накладається їх взаємодія між собою. При невеликих концентраціях електроліту вона виявляється в утворенні навколо іонів іонних атмосфер. У більш концентрованих розчинах утворюються асоціати із сольватованих іонів – іонні пари, трійники тощо. В дуже концентрованих розчинах розчинника не вистачає для формування сольватованих оболонок, тому іони десольватовані. У зв'язку з цим К. П. Міщенко і А. М. Сухотін у 1953 р. ввели поняття про границю повної сольватації – тієї концентрації розчину, коли розчинника ще достатньо для утворення перших сольватованих сфер. Перехід через границю повної сольватації веде до різкої зміни багатьох властивостей розчинів.

Розробка кількісної теорії рідкого стану сьогодні є предметом зусиль багатьох дослідників. Однак створення такої теорії ускладнене тією обставиною, що в рідині є сполучення інтенсивної взаємодії частинок з їх значною неупорядкованістю. Ця обставина не дозволяє, зокрема, скористатися і простими моделями, подібними до тих, які мали чимале значення в утворенні теорії газоподібного і твердого станів уявленням про ідеальний газ, як гранично розріджений стан речовини при повній неупорядкованості його частинок і уявленням про ідеальний кристал, в якому сполучаються більша густина з повною впорядкованістю частинок.

4.3.3. Аморфний стан речовини. Аморфні речовини відрізняються від кристалічних *ізотропністю*. Аморфна структура, як і структура рідини, характеризується *ближнім порядком*. Тому перехід аморфної речовини із твердого стану в рідкий не супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей. Це друга важлива ознака, що відрізняє аморфний стан твердої речовини від кристалічного стану. Так, на відміну від кристалічної речовини, яка має точку плавлення $T_{пл}$, при якій відбувається стрибкоподібна зміна властивостей, (рис. 62, *a*), аморфна речовина характеризується *інтервалом пом'якшення* T_a/T_b і безперервною зміною властивостей. Цей інтервал в залежності від природи речовини може мати величину порядку десятків і навіть сотень градусів. Наявність інтервалу пом'якшення, в якому аморфна речовина знаходиться в пластичному стані, безпосередньо свідчить про структурну нееквівалентність його частинок і, як наслідок, лише про поступове руйнування зв'язків при нагріванні. Однак ця нееквівалентність не настільки вже й значна, про що опосередковано можна судити по тому, що теплота перетворення аморфного тіла в кристалічне незначна.

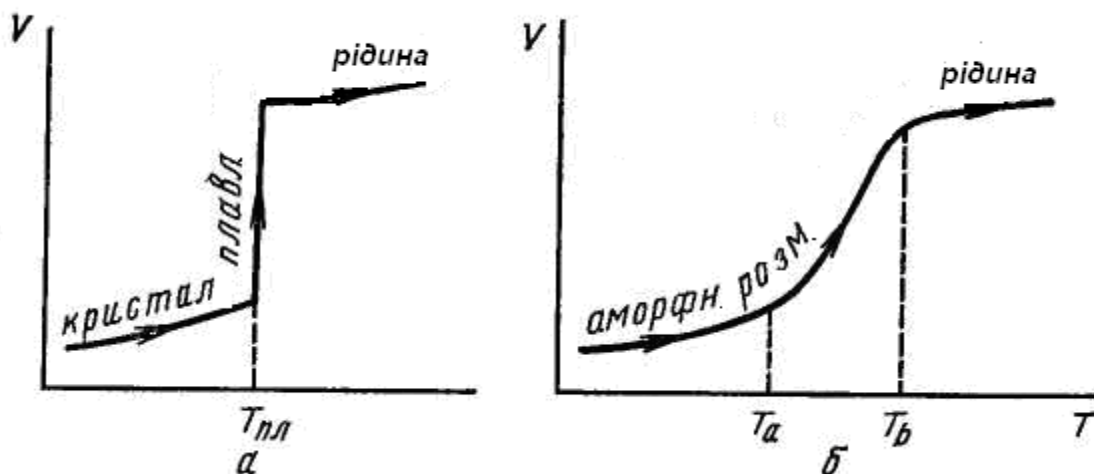


Рис. 84. Зміна об'єму при нагріванні кристалічних (а) і аморфних (б) речовин

Ми не випадково сказали саме про це перетворення, оскільки аморфне тіло менш стійке, ніж кристалічне. Тому будь-яке аморфне тіло в принципі повинно кристалізуватися, і цей процес повинен бути екзотермічним. Тому і теплота утворення аморфного тіла завжди менша від теплоти утворення кристалічного тіла (із одних і тих самих вихідних речовин). Так, теплоти утворення аморфної і кристалічної модифікації V_2O_3 із простих речовин дорівнюють відповідно 299,7 та 304,2 ккал/моль. Цим прикладом підтверджується і незначна відмінність у структурі кристалів та аморфних речовин, і співрозмірність теплоти переходу (в даному прикладі вона дорівнює 4,5 ккал/моль) з теплотами плавлення.

Часто аморфні і кристалічні форми – це різні стани однієї й тієї ж речовини. Так, існують аморфні форми ряду простих речовин (сірки, селену тощо), оксидів (V_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 та ін.). Однак багато аморфних речовин і більшість органічних полімерів повністю кристалізувати не вдається.

На практиці кристалізація аморфних речовин спостерігається дуже рідко – структурні зміни загальмовані великою в'язкістю аморфних і твердих тіл. Якщо не вдаватися до спеціальних засобів, наприклад, до тривалого високотемпературного впливу, то перехід в кристалічний стан протікає з малою швидкістю. У таких випадках можна вважати, що речовина в аморфному стані є практично є стійкою (скло).

Оскільки типовим аморфним тілом є силікатне скло, то часто аморфний стан називають склоподібним, розуміючи під склом аморфно застиглий розплав. Величезна в'язкість скла зберігає його тисячоліттями без видимих ознак кристалізації.

Аморфними речовинами є більшість полімерів. Вони відрізняються від звичайних аморфних тіл тим, що утворюються із відповідних рідин (мономерів) не в результаті зниження температури, а в результаті хімічного поєднання молекул. Інша відмінність полягає в тому, що при переході із аморфного стану в кристалічний кристалізація охоплює тільки деякі ділянки (кристаліти), оскільки досягненню високого ступеня впорядкування

заважають великі розміри макромолекул полімерів. Взаємно переплетеним молекулам високомолекулярних речовин складно симетрично розташуватися в просторі. Чим більш впорядковані самі частинки полімерних молекул, тим симетричніше вони розташовані одна відносно одної. Чим менший зв'язок між частинками в рідкому стані, тим більше підстав передбачати, що охолодження рідини приведе до її кристалізації. Дійсно, розплавлені метали, розташування атомів яких близьке до щільної упаковки, легко кристалізуються, а розплавлені силікати часто переходять в склоподібний аморфний стан. Органічні сполуки, які містять гідроксильні групи (наприклад, гліцерин), на відміну від вуглеводнів, твердіючи, звичайно, не кристалізуються бо відчувається вплив водневих зв'язків.

Висновки

1. У залежності від відстані між частинками і від сили взаємодії між ними речовина може знаходитись у твердому, рідкому і газоподібному стані. При низькій температурі речовина знаходиться у твердому стані. Відстань між частинками кристалічної речовини можуть дорівнювати розмірам самої частинки. Середня потенціальна енергія більша від їх середньої кінетичної енергії $E_{\text{п}} > E_{\text{к}}$. Рух частинки у кристалах обмежений. Сили діють між частинками відносно рівноважного положення. Тому ймовірність перебування частинок у точці максимальна. У результаті плавлення кристалів утворюється рідина. Частина молекул знаходиться на значно більших відстанях. У цьому стані середня кінетична енергія молекул приблизно рівна їх середній потенціальній енергії $E_{\text{п}} = E_{\text{к}}$. Твердий і рідкий стан часто об'єднують спільним терміном – конденсований стан. У результаті кипіння речовина переходить в газоподібний стан. В цьому стані частинки знаходяться на відстані, що значно перевищує їх розміри. Сили взаємодії між ними дуже малі. В газах зустрічаються тільки частинки, що мають 2-5 молекул речовини (асоціати, азеотропи). Середня кінетична енергія частинок газу значно більша від їх середньої потенціальної енергії $E_{\text{п}} < E_{\text{к}}$. Тому сили притягання між частинками речовини у газоподібному стані недостатньо для того, щоб утримати їх одне біля одного.

2. Стан і властивості індивідуальної речовини визначаються температурою і тиском. При невисокому тиску і при вищій температурі ніж температура кипіння речовина знаходиться у газоподібному стані. При нижчій температурі вона конденсується, зріджується у рідину. При подальшому зниженні температури рідина кристалізується в твердий стан. У відповідності до цього фазова діаграма речовини складається з трьох полів, що відповідають кристалічному (к), рідинному (р), газоподібному (г) станам речовини. Чим вища температура і нижчий тиск, тим більш незалежно рухаються частинки газу. Взаємозв'язок між тиском P , температурою T і об'ємом V ідеального газу описується простим рівнянням Менделєєва-Клапейрона. У неідеальному газі слід враховувати і сили взаємопритягання молекул (внутрішній тиск). Рівняння Ван-дер-Вальса враховує взаємне притягання молекул.

3. Міжмолекулярна взаємодія має електричну природу. Вона відрізняється від хімічної тим, що проявляється на значно більших відстанях і характеризується відсутністю насиченості та специфічності. Енергія міжмолекулярних сил у рідині ж порядку, що й теплота конденсації пари в рідину. Енергія хімічної взаємодії значно більша. Якщо молекули полярні, то відчувається їх електростатична взаємодія, - орієнтаційний ефект. Підвищення температури послаблює цю взаємодію, оскільки тепловий рух прагне порушити взаємну орієнтацію молекул. Притягання полярних молекул швидко зменшується з відстанню між ними. Якщо молекули речовини неполярні, то орієнтаційний ефект відсутній. Потрапивши в поле сусідніх частинок (молекул, атомів, іонів), молекули поляризуються, у них виникає індукований дипольний момент. Енергія взаємодії таких молекул зростає зі збільшенням μ і швидко падає зі зростанням r , але від температури не залежить.

4. Орієнтаційні та індукційні притягання становлять частину ван-дер-ваальсівського притягання. Зрідження благородних газів свідчить про існування ще одного складника міжмолекулярних сил - миттєвих диполів. При зближенні молекул рух цих миттєвих диполів перестає бути незалежним, що і викликає притягання. Взаємодія миттєвих диполів – третє джерело міжмолекулярного притягання. Цей ефект, який має квантово-механічний характер, одержав назву дисперсійного ефекту, оскільки коливання електричних зарядів викликають і дисперсію світла. Теорія дисперсної взаємодії була розроблена Лондоном. Дисперсні сили діють між частинками будь-якої речовини.

5. Індукційний ефект стає значним лише тоді, коли полярні молекули співіснують із сильно поляризованими молекулами. Складаючи енергії орієнтаційної, індукційної і дисперсійної взаємодії та об'єднуючи всі сталі, у відповідності одержуємо енергію міжмолекулярного притягання. Сили притягання обернено пропорційні міжмолекулярній відстані в шостому степені. При малих відстанях між молекулами, коли їх електронні оболонки сильно перекриваються і проявляється дія сил відштовхування. На існування цих сил вказує мала стискуваність рідин і твердих тіл.

6. Форму і властивості кристалів вивчає геометрична кристалографія і кристалохімія. У їх основі лежать два закони: закон сталості двогранних кутів і закон цілих чисел. Згідно з першим законом: у всіх кристалах однієї й тієї ж речовини кути між відповідними гранями рівні. Згідно із законом цілих чисел: грані кристала завжди орієнтовані в просторі так, що відрізки, які відсікаються на трьох координатних осях кристала однією гранню, відносяться до відрізків, які відсікаються на тих же осях іншою гранню, як цілі числа. У кристалографії користуються спеціальними системами координат, які розташовують у досліджуваному кристалі за визначеними правилами. В якості осей координат беруть осі симетрії, а якщо такі відсутні, проводять координати паралельно до ребер кристала. Початок координат ділить наполовину відрізки осей, які знаходяться всередині кристала. Кристалографічні системи координат часто бувають непрямокутними. Кристали побудовані із частинок, які мають форму

багатогранників. Частинки, із яких складаються кристали, – атоми, іони чи молекули, розташовані в кристалах у правильному порядку, утворюючи кристалічну сітку, котру можна розглядати як таку, що складається із елементарних комірок. Індокси Міллера використовуються для позначення довжин осей та граней.

7. Симетричні геометричні фігури володіють одним або декількома елементами симетрії – вони мають центри, осі або площини симетрії. Центром симетрії *C* називають точку, яка ділить пополам всяку пряму, що через неї проходить, проведену до пересікання з гранями фігури. Площина симетрії ділить фігуру на дві частини, кожна з яких є дзеркальним відображенням другої. Віссю симетрії називають лінію, при повороті навколо якої на 360° фігура співпаде сама з собою *n* разів. Число *n* називається порядком осі. Розрізняють осі другого, третього і т. д. порядків (осі першого порядку не розглядаються; ними володітиме будь-яка фігура – поворот на 360° навколо будь-якої лінії приводить до суміщення). Крім звичайних осей симетрії існують інверсійні та дзеркально-поворотні осі. При їх наявності для суміщення фігури з собою поворот навколо осі повинен супроводжуватися поворотом на 180° навколо іншої осі, перпендикулярної до даної (інверсії), або дзеркальним відображенням від площини.

8. Можливе існування 32 видів симетрії кристалічних форм, кожна із яких характеризується певним сполученням елементів симетрії. Усі види симетрії кристалів поділяються на три категорії: нижчу, середню і вищу. Кристали нижчої категорії не мають осей вищого порядку; для середньої категорії характерна вісь вищого порядку, для вищої – кілька таких осей. Категорії поділяються на кристалічні системи або сингонії. Нижча категорія включає три сингонії – триклінну, моноклінну та ромбічну. Середню категорію складають три сингонії: тригональна, тетрагональна і гексагональна. Вища категорія має тільки одну сингонію – кубічну. Необхідною умовою для утворення кристалів високої симетрії є симетричність їх складових частин.

9. Явище поліморфізму – існування однієї речовини в різних кристалічних формах, що відрізняються за внутрішньою будовою й за своїми фізико-хімічними властивостями. При певній температурі стійкою є тільки одна із поліморфних видозмін речовини. Перехід нестійкої форми у стійку при низькій температурі часто відбувається дуже повільно, речовина може тривалий час існувати в нестійкому, - метастабільному стані. Багато газоподібних за звичайних умов речовин, перетворюючись при охолодженні в кристали, утворюють декілька модифікацій. Утворення різноманітних кристалічних модифікацій при високих тисках також є типовим.

10. Явище ізоморфізму – властивість атомів, молекул або іонів заміщувати одне одного в кристалічній сітці, утворюючи змішані кристали; це здатність утворювати тверді розчини заміщення. Змішані кристали є абсолютно однорідними сумішами твердих речовин – це тверді розчини заміщення. Приклади найбільш досконалого ізоморфізму – речовини споріднені за хімічним складом, за типом хімічного зв'язку, за формою кристалів, за структурою, за валентністю елементів, за розміром частинок, які одна одну

заміщують. Якщо ж дотримуються не всі ознаки схожості або тільки одна із них, наприклад, ізоструктурність, то ізоморфізм є недосконалим (що може проявитися в обмеженій заміщеності) або ж взагалі відсутнім. Схожість буває порушена значною відмінністю поляризаційних властивостей катіонів і сингонією кристалів.

11. Кристалічні решітки поділяються на кілька типів в залежності від виду частинок, які знаходяться у вузлах решітки, та від характеру зв'язку між ними. У вузлах атомних кристалічних решіток знаходяться нейтральні атоми, поєднані ковалентними зв'язками. Речовин, які мають атомну решітку, порівняно небагато: алмаз, кремній, сполуки деяких елементів з вуглецем і кремнієм – карбіди і силіциди. В цих твердих тілах усі атоми однаково зв'язані один з одним. У структурі атомного кристала неможливо виділити окремі молекули. Весь кристал можна розглядати як одну величезну молекулу. Речовини, які мають атомні решітки, завжди є твердими, тугоплавкими і малолеткими, практично нерозчинними.

12. В молекулярних кристалічних решітках у вузлах знаходяться молекули. Більшість речовин з ковалентним зв'язком утворюють кристали такого типу. Молекулярні решітки утворюють тверді гідроген, хлор, двооксид карбону та інші речовини, які за звичайної температури газоподібні. Кристали більшості органічних речовин також відносяться до цього типу. Молекули, які знаходяться у вузлах решітки, пов'язані міжмолекулярними силами. Молекулярні кристали легкоплавкі, характеризуються значною леткістю, твердість їх невелика. Особливо низькі температури плавлення і кипіння у тих речовин, молекули яких неполярні. Кристали, що утворені благородними газами, також є молекулярними.

13. Іонні кристалічні решітки, у вузлах яких поперемінно знаходяться позитивні й негативні іони, характерні для сполук елементів, які сильно відрізняються за електронегативністю. Типовими представниками цього класу речовин є фториди лужних металів. В іонних кристалах не можна виділити окремі молекули. Зв'язки між іонами міцні, тому іонним сполукам властиві високі температури плавлення, мала леткість, велика твердість, хоча звичайно дещо менша, ніж для речовин з атомною решіткою. Твердість і тугоплавкість іонних сполук часто менша, ніж речовин з атомною решіткою. Багато іонних кристалів містять в собі багатоатомні іони. У той час, як зв'язок між частинками, що утворюють таку решітку, є іонним, всередині складних іонів атоми, як правило, поєднані ковалентним зв'язком. Оскільки комплексні іони мають більші розміри, то при рівності зарядів сили взаємодії частинок в решітці, що містить багатоатомні іони, значно слабші, ніж у решітці, що складається із одноатомних іонів. Зважаючи на це температури плавлення і твердість речовин, які містять багатоатомні іони, більш низькі.

14. Кристалічні решітки, які утворюються металами, називаються металевими. У вузлах таких решіток знаходяться позитивні іони металів, а валентні електрони можуть пересуватися поміж ними у різних напрямках. Сукупність вільних електронів інколи називають електронним газом. Така будова решітки зумовлює більшу електропровідність, теплопровідність і

високу пластичність металів. При механічній деформації не відбувається розрив зв'язків і руйнування кристалла.

15. Частинки в кристалах розташовані в певному порядку, утворюють кристалічну решітку. Кристалічні решітки класифіковані за їх симетрією. Можливі 230 варіантів сполучення елементів симетрії (федоровські групи симетрії). Комбінацій елементів симетрії для кристалічних решіток значно більше, ніж для зовнішніх форм кристалів внаслідок появи додаткових елементів, що характеризують внутрішню симетрію кристалів. Будь-яку кристалічну решітку можна розглядати як таку, що складається з елементарних комірок. Елементарною коміркою називають ту найменшу частину кристалу, яка має всі особливості структури, характерні для даної решітки. Довжини ребер позначаються літерами a , b і c (їм відповідають координати x , y і z), вони називаються параметрами комірки. Елементарну комірку можна повністю охарактеризувати, вказавши величини ребер, кутів між ними і координати атомів у комірці. Останні часто виражають у відсотках відповідних параметрів комірки. Правильне розташування частинок в кристалах (кристалічна решітка зі строго визначеними параметрами і повторенням абсолютно однакових елементарних комірок) є уявною схемою. Повністю впорядковане розташування частинок відповідає ідеальним кристалом, до яких більш або менш наближаються утворювані в природі й одержані штучно реальні тверді речовини.

16. Структурний тип характеризує відносне розташування атомів у просторі без вказівки відстаней між ними. Коли ж ми хочемо охарактеризувати структуру тієї чи іншої речовини, то крім структурного типу повинні вказати також параметри елементарної комірки. Найменування структурного типу дається одній із речовин, які мають решітку даного типу. Велика кількість структур може відноситися до одного й того ж структурного типу.

17. Для більшості металів характерна максимально щільна упаковка частинок. Існують два варіанти щільної упаковки – кубічна і гексагональна. Деякі метали мають інший тип кристалічної решітки – кубічну об'ємноцентровану. Таку структуру, зокрема, має залізо (α -форма при кімнатній температурі). Кубічну об'ємноцентровану кристалічну решітку має мідь, координаційне число в цьому випадку дорівнює 8. Структури усіх галідів лужних металів належить до цих типів.

18. При дуже високих тисках можливий поліморфний перехід до більш щільної структури. Це було встановлено дослідним шляхом для багатьох галідів лужних металів.

19. Відхилення від ідеального розташування атомів у кристалах називають дефектами. Вони мають вплив на властивості кристалічних речовин. Неправильне розташування окремих атомів в кристалічній решітці створює точкові дефекти. У кристалі, який складається із однакових атомів, в якійсь частині решітки може один із атомів бути відсутнім. На його місці утворюється порожнина, навколо неї – викривлена структура. Такий дефект називається вакансією. Дефект проникнення виникає при потраплянні частинки між атомами у вузли решітки. Утворення дефектів пов'язане з

перерозподілом зарядів. Вакансія катіона в іонному кристалі називається дефектом Шоттки. Проникнення іона в міжвузля супроводжується появою на його попередньому місці вакансії, яку можна розглядати як центр заряду протилежного знака. Тут ми маємо дефект Френкеля.

20. Точкові дефекти виникають з різних причин, в тому числі і в результаті теплового руху частинок. Вакансії (а також дефекти проникнення) можуть переміщуватися по кристалі – в порожнечу потрапляє сусідній атом, його місце звільняється і т. д. Цим пояснюється дифузія в твердих тілах та іонна провідність кристалів солей і оксидів, які стають помітними при високих температурах, в розплавах. Дефекти Френкеля завжди утворюються в результаті переміщення катіонів. Вони зазвичай значно менші від аніонів і легше проникають в решітку. Виникненню дефектів Френкеля сприяє малий радіус катіонів і легка деформованість, тобто висока поляризованість аніонів. Навпаки, дефекти Шоттки характерні для сполук, де катіони і аніони мають приблизно однакові розміри і мало поляризовані, що утруднює проникнення.

21. Відсутність одного із елементів у деяких вузлах решітки сполуки змінює її склад – зумовлює відхилення від стехіометрії. Залежно від умов одержання і зростання кристалів кількість вакансій може бути різною, тому нестехіометричні сполуки – сполуки з нестабільним складом. Відхилення від стехіометрії можуть бути пов'язані з дефектами проникнення. Можливі різні комбінації двох розглянутих механізмів. Нестехіометричними сполуками є більшість оксидів, нітридів, гідридів, карбідів і силіцидів *d*-елементів.

22. Своєрідні системи “вакансія – електрон”, схожі за властивостями (зокрема, спектрами) на одноелектронні атоми. Такі дефекти називають F-центрами. Ці дефекти можна створити нагріванням кристалів у парах металів. Крім розглянутих точкових дефектів у кристалах завжди є також дислокації – дефекти, пов'язані зі зміщенням рядів атомів. Дислокації бувають крайовими і гвинтовими. Перші зумовлені обривом площин, заповнених атомами; другі – взаємним зсувом площин, що відповідають повертанню однієї із них навколо перпендикулярної їм осі.

23. Рідкий агрегатний стан є проміжним між кристалічним і газоподібним. Тому при високих температурах властивості рідини наближаються до властивостей неідеального газу (де доволі часті багатократні зіткнення молекул), при низьких – до властивостей кристалічної речовини. Цей стан називається критичним. Йому відповідають критичні температура і тиск, різні для різних речовин. У критичній точці всі властивості рідини і пари (енергія, щільність) стають тотожними.

24. Зміна властивостей речовини при її затвердінні (плавленні), як правило, невелика. Для більшості речовин зміна об'єму при кристалізації становить близько 10%. Це означає, що міжчастинкова відстань змінюється всього лиш на 3%, тобто що розташування частинок в рідині близьке до їх розташування в кристалі. Близькість теплоємностей рідкої розплавленої й затвердлої речовини свідчить про подібність теплового руху частинок в рідких і твердих тілах. Відміна теплоти пароутворення $\Delta H_{\text{пар}}$ від теплоти плавлення $\Delta H_{\text{пл}}$ невелика.

25. В рідині, поблизу точки кристалізації, властиве кристалам впорядковане розташування частинок втрачається лише частково. Величезна кількість найменших “кристалічних острівців” (сирботоксичних груп) розділені областями неупорядкованого розташування частин. Ці групи не мають різких меж. При переміщенні вони не тільки безперервно втрачають одні частинки і наповнюються іншими, але можуть руйнуватися і створюватися знову. Як і в газі, вони переміщуються по об’єму; як і в кристалах, коливаються близько стану рівноваги. В рідині існує ближній порядок. Затримка кристалізації зумовлює можливість переохолодження рідини (охолодження її нижче від точки плавлення). Можливий ступінь переохолодження буде при тим більший, чим менш “ізоструктурна” речовина в рідкому і твердому стані. Структура рідини носить статистичний характер.

Статистичний характер впорядкованого розташування молекул рідини приводить до флуктуацій – безперервних відхилень не тільки від середньої густини, але й від середньої орієнтації, оскільки молекули рідини здатні утворити групи, в яких переважає певна орієнтація. Чим менша величина цих відхилень, тим частіше вони зустрічаються.

26. Більшість неорганічних речовин у розчинах значною мірою дисоційовані на іони. Існування іонів у розчинах електролітів зумовлює їх електропровідність, швидке протікання обмінних реакцій і багато інших особливостей. Сольватація іонів викликає розпад розчиненої речовини на іони через інтенсивну взаємодію іонів з молекулами розчинника. Частим випадком сольватації іонів є гідратація – взаємодія з водою. Згідно хімічної теорії розчинів водні розчини містять ряд нестійких сполук розчиненої речовини – гідратів. При зменшенні полярності розчинника можливість утворення молекулярних сполук падає. Нерідко зв’язок розчинника з розчиненою речовиною зберігається і в твердому стані – при кристалізації із розчину часто виділяються кристалосольвати.

27. Інтенсивність взаємодії іонів з молекулами води може бути охарактеризована теплотою гідратації $-\Delta H_r$ – кількістю теплоти, яка виділяється при переході одного грам-іона ($6,023 \cdot 10^{23}$ іонів) із вакууму у водний розчин. Величина ΔH_r може бути знайдена із експериментальних даних; є також методи теоретичного її розрахунку. Для розрахунку теплоти гідратації із експериментальних даних потрібно знати енергію кристалічних сіток U_0 і теплоту розчинення солей ΔH_p . Тепловий ефект розчинення солі рівний алгебраїчній сумі поглинутої енергії руйнування кристалічної решітки U_0 та енергії гідратації $-\Delta H_r$. Енергії гідратації іонів у групі періодичної системи зменшуються (що пов’язано зі зростанням радіусів іонів).

28. Гідратацію можна розділити на первинну (взаємозв’язок іона з найближчими молекулами води) і вторинну (взаємодія з більш далекими молекулами H_2O). Енергію переходу іона із вакууму у водний розчин можна представити як різницю робіт зарядження частинки в цих середовищах. Рівняння Борна дає величини енергій гідратації, які відрізняються від експериментальних значень, як правило, на кілька десятків відсотків. Рівняння Борна не враховує донорно-акцепторної взаємодії іона з розчинником, дає

неточний результат при розрахунку повної енергії гідратації, але воно придатне для обчислення енергії вторинної гідратації.

29. Іон вважається зарядженою похідною сферою, а розчинник – безперервним середовищем з діелектричною проникністю ϵ . Взаємодія іонів з молекулами розчинника значною мірою зумовлена квантово-механічними факторами і за своєю природою аналогічна утворенню координаційного зв'язку в комплексних сполуках. Гідратацію можна розділити на первинну (взаємозв'язок іона з найближчими молекулами води) і вторинну (взаємодія з більш далекими молекулами H_2O). Більшість іонів у розчині міцно пов'язані з їх молекулами води, що їх оточують. Вони утворюють гідратні комплекси. Останні нерідко зберігаються при виділенні солі із розчину в утворених при цьому кристалогідратах. Ті ж відстані між іоном і молекулами H_2O зберігаються і в рідкій фазі.

30. При переході до розчинів середніх і високих концентрацій взаємодія розчинника з розчиненою речовиною значно ускладнюється. Тут на взаємодію іонів з розчинником накладається їх взаємодія між собою. При невеликих концентраціях електроліту вона виявляється в утворенні навколо іонів іонних атмосфер. У більш концентрованих розчинах утворюються асоціати із сольватованих іонів – іонні пари, трійники тощо. В дуже концентрованих розчинах розчинника не вистачає для формування сольватованих оболонок, тому певна частина іонів залишається десольватованою. Границя повної сольватації – та концентрація розчину, коли розчинника ще достатньо для утворення перших сольватованих сфер. Перехід через границю повної сольватації веде до різкої зміни багатьох властивостей розчинів.

31. Аморфні речовини відрізняються від кристалічних ізотропністю. Аморфна структура, як і структура рідини, характеризується ближнім порядком. Тому перехід аморфної речовини із твердого стану в рідкий не супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей. На відміну від кристалічної речовини, яка має точку плавлення $T_{\text{пл}}$, при якій відбувається стрибкоподібна зміна властивостей, аморфна речовина характеризується інтервалом пом'якшення T_a/T_b і безперервною зміною властивостей. Цей інтервал в залежності від природи речовини може мати величину порядку десятків і навіть сотень градусів. Аморфне тіло менш стійке, ніж кристалічне. Тому будь-яке аморфне тіло в принципі повинно кристалізуватися, і цей процес повинен бути екзотермічним. Теплота утворення аморфного тіла завжди менша від теплоти утворення кристалічного тіла.

32. Часто аморфні і кристалічні форми – це різні стани однієї й тієї ж речовини. Багато аморфних речовин і більшість органічних полімерів повністю кристалізувати не вдається. На практиці кристалізація аморфних речовин спостерігається дуже рідко – структурні зміни загальмовані великою в'язкістю аморфних і твердих тіл. Якщо не вдаватися до спеціальних засобів, наприклад, до тривалого високотемпературного впливу, то перехід в кристалічний стан протікає з малою швидкістю. У таких випадках можна вважати, що речовина в аморфному стані є практично є стійкою (скло).

33. Аморфними речовинами є більшість полімерів. Вони відрізняються від звичайних аморфних тіл тим, що утворюються із відповідних рідин (мономерів) не в результаті зниження температури, а в результаті хімічного поєднання молекул. Інша відмінність полягає в тому, що при переході із аморфного стану в кристалічний кристалізація охоплює тільки деякі ділянки (кристаліти), оскільки досягненню високого ступеня впорядкування заважають великі розміри макромолекул полімерів. Взаємно переплетеним молекулам високомолекулярних речовин складно симетрично розташуватися в просторі. Чим більш впорядковані самі частинки полімерних молекул, тим симетричніше вони розташовані одна відносно одної. Чим менший зв'язок між частинками в рідкому стані, тим більше підстав передбачати, що охолодження рідини приведе до її кристалізації.

34. Органічні сполуки, які містять гідроксильні групи (наприклад, гліцерин), на відміну від вуглеводнів, твердіючи, не кристалізуються, бо відчувається вплив водневих зв'язків.

Рекомендована література

Основна

1. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш,.2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
3. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ ПНУ , опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.
4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,2006 р.,-132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
5. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.-205с. “Химия”, 1982

Допоміжна

6. М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин. Строения вещества. Учб. Пос. Для вузов.3-т из.. М. Высшая школа, 1978.-304с.

Завдання для самоконтролю

Питання 1. Основні відмінності газоподібного та конденсованого станів речовини.

Питання 2. Складові фазової діаграми однокомпонентної системи. Поняття критичного та надкритичного стану системи.

Питання 3. Взаємозв'язок між тиском P , температурою T і об'ємом V для ідеального та неідеального газу. Рівняння Мендєєва-Клапейрона, Ломоносова, Ван-дер-Вальса.

Питання 4. Особливості міжмолекулярної взаємодії. Орієнтаційний, індукційний та дисперсійний ефект.

Питання 5. Кристалічний, рідкий та аморфний стани речовини. Загальні характеристики.

Питання 6. Особливості кристалічного стану речовини. Закон сталості двогранних кутів і закон цілих чисел. Індокси Міллера.

Питання 7. Типи кристалічних решіток та їх відмінності. Їх вплив на властивості речовин.

Питання 8. Особливості симетрії кристалів: елементи та категорії симетрії кристалів.

Питання 9. Структура і структурний тип кристалів.

Питання 10. Дефекти в кристалах. Дефект Шоттки та Френкеля. Дефекти- F -центри. Дислокації. Нестехіометричність сполук.

Питання 11. Сингонії кристалів. Явище поліморфізму та ізоморфізму.

Питання 12. Будова рідин. Квазікристалічна структура рідини.

Питання 13. Розчини електролітів. Поняття про сольватація іонів та обчислення теплоти гідратації.

Питання 14. Рівняння Борна. Первинна і вторинна гідратація.

Питання 15. Аморфний стан речовини. Зміна об'єму при нагріванні кристалічних і аморфних речовин.

Питання 16. Основні відмінності полімерів від звичайних аморфних тіл та можливість їх кристалізації.

Практичні завдання

1. Вкажіть тип кристалічної решітки для таких речовин: нафталін, лід, йодит цезію, алмаз, сірка, бромід рубідію, титан.

2. Зобразіть кристалічну будову кристалу кухонної солі NaCl – координаційне число – 6 та кристалу хлориду цезію CsCl – координаційне число – 8.

3. Зобразіть максимальну густину упакування для гексагональної та кубічної структури.

4. Вкажіть тип кристалічної решітки для наступних речовин: нафталін, лід, йодид цезію, алмаз, сірка, бромід рубідію, титан.

5. Вкажіть значення нестехіометричних коефіцієнтів (x, y) для сполук: TiO_x , TiC_y .

6. Приведіть рівняння Борна, що не враховує донорно-акцепторної взаємодії іона з розчинником, при розрахунку повної енергії гідратації.
7. Приведіть приклади речовин які існують в твердому стані і виділяються із розчину у вигляді кристалогідратів для слідуєчих елементів: Cu, Ca, Li, Al.
8. Зобразіть кристали сингоній: триклинна; моноклинна; ромбічна; тригональна; тетрагональна; гексагональна; кубічна.
9. Зобразіть графічно зміну об'єму при нагріванні кристалічних і аморфних речовин.
10. Приведіть схематичне зображення точкових дефектів в кристалах та їх види.
11. Зобразіть діаграму стану однокомпонентної системи для води, льоду і пари.