

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька

**ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
І ТЕХНОЛОГІЯ ЙОГО ФОРМУВАННЯ**

Методичні рекомендації
до виконання лабораторних робіт з дисципліни студентами
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Дніпро
2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



ГЕОЛОГОРОЗВІДУВАЛЬНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра хімії

О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька

**ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
І ТЕХНОЛОГІЯ ЙОГО ФОРМУВАННЯ**

Методичні рекомендації
до виконання лабораторних робіт з дисципліни
студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Дніпро
НТУ "ДП"
2019

Светкіна О.Ю.

Хімія твердого тіла і технологія його формування. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія / О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т "Дніпровська політехніка". – Дніпро : НТУ "ДП", 2019. – 49 с.

Автори:

О.Ю. Светкіна, д-р техн. наук, проф.;

С.М. Лисицька, канд. с.-г. наук, доц.

Затверджено науково-методичною комісією зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія (протокол № 2 від 29.10.2018) за поданням кафедри хімії (протокол № 2 від 30.10.2018).

У методичних рекомендаціях подано теоретичні й практичні основи дисципліни «Хімія твердого тіла і технологія його формування» як розділу хімічної науки. Видання має на меті допомогти студентам засвоїти особливості будови й властивості речовин у твердому стані, загальні принципи хімічних технологій з використанням твердих тіл для набуття професійної освіти на основі компетентнісного підходу та формувати здатність вмілого виконання технічних завдань у хімічній галузі.

Відповідальна за випуск завідувач кафедри хімії, професор, д-р техн. наук
Светкіна О.Ю.

ПЕРЕДМОВА

Пропоновані методичні рекомендації покликані допомагати студентам у вивченні спеціальної дисципліни “Хімія твердого тіла і технологія його формування”, положення якої слугують теоретичною основою засвоєння спеціальних дисциплін, зокрема хімії (загальної неорганічної, аналітичної, органічної, радіаційної), механохімії, трибохімії, фізики, фізики твердого тіла, кристалохімії, кристалографії, матеріалознавства, мінералогії, фізико-хімічної механіки. Викладання дисципліни передбачено освітньою програмою підготовки студентів за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Мета вивчення дисципліни "Хімія твердого тіла і технологія його формування" – набуття студентами уявлень про структуру кристалічних та аморфних речовин різного хімічного складу, про специфіку хімічних реакцій за участю твердих тіл, а також здатності оцінювати термодинамічні закономірності їх перебігу, кінетики і механізмів.

Опанування теоретичних і практичних основ будови та властивостей речовин у твердому стані дозволить майбутньому інженеру-технологу хімічної промисловості встановлювати взаємозв'язок між особливостями структур твердих тіл та їх властивостями, характером перебігу хімічних реакцій.

Така компетентність сприяє формуванню у здобувачів освіти усвідомлення процесів та чіткого уявлення про об'єкти інженерної діяльності.

Методичні матеріали містять тематику й зміст лабораторних робіт, контрольні завдання, виконання яких допомагає засвоїти теоретичні основи дисципліни, а також доповнюють і пояснюють матеріал курсу, дають поради до вивчення спеціальної літератури.

Виконання лабораторного практикуму з дисципліни передбачає опрацювання студентами лекційного курсу та самостійно опанованого матеріалу і включає такі форми контролю набутих знань: виконання тестових завдань, складання аналітичних таблиць, схем, підготовка індивідуального презентаційного матеріалу про хімічні технології, проведення модульних контрольних робіт.

Завдання студенти виконують у робочих зошитах. До кожного лабораторного заняття додано перелік питань з теоретичного курсу, завдання у вигляді аналітичних таблиць, презентацій для перевірки набутих знань та самоконтролю.

Вивчення дисципліни “Хімія твердого тіла і технологія його формування” сприяє розвитку в здобувачів освіти здатності успішно здійснювати хімічний синтез матеріалів, необхідних для вдосконалення сучасних і створення новітніх технологій.

1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1. Під час проведення дослідів хімічні реактиви, необхідні для роботи, розміщують на столах, а реактиви загального користування – у витяжній шафі.
2. Після цільового використання будь-якого розчину склянку з його залишком закривають і ставлять на місце.
3. Заборонено зливати невикористаний реактив у ту саму склянку.
4. Під час виконання дослідів стежать, щоб хімічні реактиви не потрапляли на обличчя, руки, одяг.
5. Належить обережно поводитись зі скляним хімічним посудом, у тому числі з предметними та покривними стеклами, якими можна легко порізатись.
6. Робоче місце слід підтримувати в чистоті, не захаращуючи його зайвими речами.
7. Кожний студент повинен працювати на закріпленому за ним робочому місці; не допускається перехід на інше місце без дозволу викладача.
8. Забороняється працювати в лабораторії без присутності викладача або лаборанта, а також у невстановлений час без дозволу викладача.
9. Виконання лабораторної роботи студенти можуть розпочати тільки після отримання інструктажу з техніки безпеки та дозволу викладача.
10. Перед початком роботи необхідно усвідомити методику її виконання та правила безпеки.
11. Виконувати роботу потрібно акуратно, уважно, чітко дотримуватись методичних рекомендацій, раціонально використовувати відведений для дослідів час.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА

Хімія твердого тіла являє собою галузь науки, яка вивчає твердофазний стан речовини, електронну, кристалічну структури та їх вплив на хімічні властивості твердих тіл і матеріалів, кінетику й закономірності хімічних реакцій у твердих тілах, методи синтезу твердих речовин. Об'єктами дослідження є кристалічні й аморфні, неорганічні та органічні речовини. Досягнення цієї науки застосовують у процесах синтезу нових матеріалів (напівпровідників, інтерметалевих сполук, композитів, тугоплавких хімічних речовин та ін.), у мікроелектроніці, у створенні матеріалів для розробки нових джерел енергії, для формування новітніх технологій.

Важливий розділ хімії твердого тіла – термодинаміка твердого стану речовини, яка включає вчення про фазові перетворення і гетерогенну рівновагу, хімічну кінетику, кристалізацію, дифузію, топохімічні реакції (реакції на поверхні розділення фаз).

Сучасна наука і практика має відомості про тисячі видів твердих речовин і матеріалів з різними, в тому числі складними хімічними структурами, що мають різні властивості і практичне застосування. Саме різноманітність структурних станів дозволяє за допомогою зовнішнього впливу гнучко й багатосторонньо керувати фізико-хімічними, фізико-механічними та іншими властивостями твердих тіл.

Тверді тіла можна класифікувати відповідно до різних критеріїв. Серед більш важливих з них є поділ твердих тіл на кристалічні й аморфні.

Аморфні тіла – це тверді речовини, які не мають далекого порядку в розташуванні атомів. В атомній ґратці вони головним чином виявляють близький порядок у зв'язках між розміщеними поряд елементами. Прикладами такої структури є вугільна сажа, деякі неорганічні полімери (різні форми скла). Скло можна уявити собі як переохолоджену рідину, густина якої занадто велика для того, щоб розташування атомів могло набути більш упорядкованої форми. Ступінь упорядкованості аморфних тіл, у тому числі склоподібних, суттєво залежить від умов їх виготовлення. Досконале вивчення склоподібних твердих тіл, зокрема аморфного кремнію, який виявляє особливу кристалохімічну та реакційну здатність, зумовило отримання інформації як про електронні, так і про структурні властивості некристалічних матеріалів.

Історично хімія твердого тіла почалася з дослідження кристалів. У фундаментальній теорії твердого тіла розглядають такі їхні модельні форми: моно-, полі- та квазікристали.

Монокристали – це окремі елементи речовини, що не містять ніяких меж розділення, вони утворюють єдину кристалічну ґратку (теоретично припускають, що моделі абсолютно чистих монокристалів мають нескінченно великі розміри).

Полікристали – тверді тіла, що складаються з окремих (дуже дрібних) монокристалів, зчеплених у єдиний твердий моноліт міжатомними і міжмолекулярними зв'язками.

Квазікристали – це тверді тіла, що характеризуються наявністю далекого розташування атомів і мають симетрію, неприпустиму в класичній кристалографії. Квазікристали містяться у твердих металевих сплавах, а також в інших тілах з далеким розташуванням атомів. Дифракційні піки квазікристалів розміщуються в некристалографічній симетрії (рис. 1).

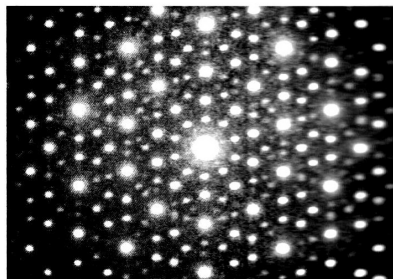


Рис. 1. Принцип розміщення дифракційних піків квазікристалів

Сьогодні відомі сотні квазікристалічних систем на основі Mn, Cu, Cd, Ni, Ti, Ta та інших елементів. У найбільш поширених системах з утворенням квазікристалічних структур домінує Al (сплави Al–M, де M – перехідні метали Ni, Co, Fe, Cu).

Хімія твердого тіла вивчає в основному неорганічні тверді тіла. Органічні твердофазні речовини викликають науковий інтерес, якщо вони проявляють особливі фізико-хімічні властивості (наприклад, реакційну активність, пов'язану з геометрією пакування молекул у кристалі, високу електропровідність та ін.).

Кристалічні й аморфні тіла являють собою конденсовані середовища з великою кількістю складових елементів і ступенів вільності та сильним зв'язком. Властивості таких систем складні й різноманітні, тому в теорії твердих тіл розглядаються, як правило, їх спрощені математичні моделі, зокрема уявлення про *ідеальну структуру* твердих тіл. Такою вважають дефектну текстуру об'ємної частини і поверхневих шарів як індивідуальних кристалів або структурних груп, так і полікристалічних матеріалів, а також аморфних тіл.

Ідеальним вважається необмежений поверхнями кристал, у якому всі вузли ґратки зайняті власними атомами в незбудженому стані, увесь простір між вузлами вільний, немає спотворення довжини зв'язків і валентних вузлів, а єдиним видом теплового руху є коливання частинок у вузлах ґратки, при цьому розташування вузлів у тривимірному просторі має усереднене за часом значення координат центрів ваги структурних одиниць.

Для всіх *реальних твердих тіл* характерні *структурні дефекти* (недосконалість кристалів). Саме це впливає на безліч властивостей і явищ, зокрема на закономірності дифузії, на особливості структури поверхні кристалів твердих тіл, на перебіг реакцій та їх реакційну здатність.

Поняття структури включає як мікроструктуру, у тому числі тип, концентрацію і розподіл дефектів, так і макроструктуру, тобто розміри, форму, орієнтацію зерен і кристалів, характер їхніх проміжків і т. д.

Вплив домішок, дефектів, поверхонь і проміжків зерен враховується потім як відхилення. Такий підхід нерідко виявляється корисним, особливо коли досліджуване тверде тіло має зерна мікроскопічного або субмікроскопічного розміру, за умови, що порядок існує на відстані, котра суттєво перевищує міжатомну. Однак експериментальні дослідження найзручніше все ж проводити на великих монокристалах, якщо вони доступні, тобто або трапляються в природі, або їх створюють штучним шляхом.

Тверді тіла класифікують і за такими ознаками:

- симетрією кристалів;
- типом хімічного зв'язку в кристалічній ґратці.

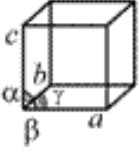
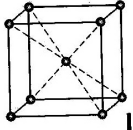
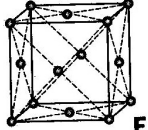
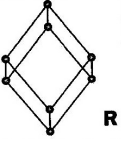
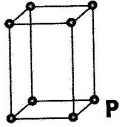
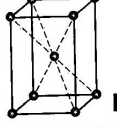
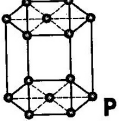
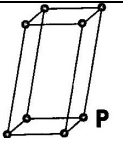
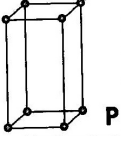
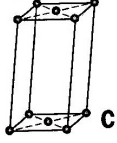
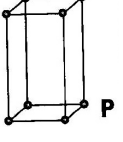
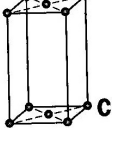
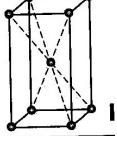
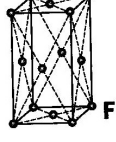
Обидві класифікації доповнюють одна одну.

Найважливіші елементи симетрії – це її центр осі й площини. Про наявність у кристалі осі симетрії свідчить те, що при повороті на певний кут навколо уявної осі кристалічна ґратка займає початкове положення. Вісь симетрії n -го порядку – це уявна пряма, унаслідок повороту навколо якої на деякий кут ($\alpha = 360^\circ/n$) відбувається переміщення усіх частин кристала у початкове положення. Якщо кристалічне тверде тіло має декілька осей симетрії, то та з них, у якої число n максимальне, називається *головною віссю симетрії*. У класичних кристалах $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Коли кристали не мають осі симетрії п'ятого, шостого і більш високих порядків, то це свідчить про максимальне заповнення вузлів кристалів. Якщо розглянути *площину*, перпендикулярну можливим осям симетрії, то вона може бути максимально заповнена квадратами (поворот навколо осі на 90°), рівносторонніми трикутниками (поворот на 120°), паралелограмами (поворот на 180°), шестикутниками (поворот на 60°). За можливості проведення в кристалі однієї або декількох площин так, аби одна частина ґратки стала дзеркальним відображенням іншої, цей кристал має *площини симетрії*.

Структурною одиницею просторового тривимірного кристала є *елементарна комірка*. Найважливіший параметр кристала – це форма й розміри елементарної комірки. Параметром ґратки слугує довжина сторін елементарної комірки, тобто рівноважна відстань у напрямку характерних осей між центрами частинок, що перебувають у вузлах ґратки.

Залежно від співвідношення між довжиною сторін і їхніми кутами кристали поділяють на *сім кристалічних систем*, які називаються *сингоніями*. У кожному сингонію входять кристали з однаковою *точковою групою симетрії* просторових ґраток. Отже, просторові ґратки кристалів однієї системи мають однакову точкову симетрію. За даними французького фізика О. Браве, різноманіття кристалічних структур описується 14 типами ґраток, що відрізняються формою елементарних комірок та симетрією і поділяються на *сім сингоній* (кубічну, тетрагональну, тригональну, гексагональну, ромбічну, моноклінну, триклінну).

Таблиця 1 – Типи кристалічних ґраток Браве

Сингонія	Тип ґратки, символ			
	примітивна	базоцентрована	об'ємно-центрована	гранецентрована
Кубічна: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна (ромбоедрична): $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональна: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Триклінна: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклінна: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$				
Ромбічна: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Залежно від кількості особливих напрямків і числа осей симетрії кристали поділяються на три категорії.

До **вищої категорії** належать системи кристалів *кубічної сингонії*, які не мають особливих напрямків, але в них наявні кілька (не менше двох) осей симетрії, порядок яких перевищує 2. Це високосиметричні кристали. Будь-якому напрямку в них відповідають інші, симетрично еквівалентні. *Анізотропія* (неоднаковість) фізичних властивостей за різними параметрами, зокрема електропровідності, теплопровідності, діелектричної проникності, у таких кристалах не спостерігається.

Середня категорія включає кристали *тетрагональної, тригональної (ромбоедричної) та гексагональної сингоній*, що мають один особливий напрямок, який збігається з єдиною віссю симетрії порядку, що перевищує 2,

тобто становить 3, 4 або 6. Це може бути три-, чотири- або шестигранна призма. *Анізотропія* властивостей у таких кристалах виражена сильніше, ніж у кристалів кубічної сингонії.

У **найнижчу категорію** входять *ромбічна, моноклінна й триклінна сингонії*, що мають кілька особливих напрямків і не містять осей, які перевищують другий порядок. Прикладом таких кристалів є, так звана, ромбічна призма (має форму цеглини або сірникової коробки). Це найменш симетричні кристали із найбільшою анізотропією фізичних властивостей.

Порівнюючи симетрію таких різних за властивостями матеріалів як сіль NaCl та алмаз (рис. 2), можна побачити, що гратка солі є кубічною, а алмазу – складається із рівнобічних трикутників.



Рис. 2. Кристали кухонної солі NaCl (а) та алмазу (б)

Обидва кристали мають 3 осі обертання 4-го порядку; 4 осі обертання 3-го порядку; 6 осей обертання 2-го порядку; 9 дзеркальних площин; центр інверсії (центр переміщення, що порушує порядок). Як бачимо, набір елементів симетрії у цих кристалах однаковий, отже, вони належать до однієї *сингонії*.

Центр симетрії – це точка всередині тіла, у якій перетинаються і діляться навпіл усі прямі лінії, що з'єднують точки на протилежних поверхнях, котрі обмежують тіло.

Класифікація за симетрією зручна для оцінювання оптичних властивостей кристалів та визначення каталітичної активності речовин.

Розглядають чотири типи хімічних зв'язків (хімічної взаємодії) у кристалах:

- іонний (гетерополярний);
- ковалентний (гомеополярний);
- металевий;
- молекулярний (ван-дер-ваальсівський).

Відповідно до типу хімічного зв'язку розрізняють молекулярні, металеві, ковалентні, іонні та змішані кристали.

На підставі даних про типи хімічного зв'язку між частинками в кристалі й залежно від зонної структури, як правило, оцінюють фізико-хімічні властивості твердих тіл: теплоту плавлення, твердість, електро- й теплопровідність, їх розчинність.

Питання для самоперевірки

1. Визначте поняття хімії твердого тіла.
2. Які розділи знань включає хімія твердого тіла?
3. За якими критеріями класифікують тверді тіла?
4. Які об'єкти досліджують у хімії твердого тіла?
5. Чим відрізняються аморфні тіла від кристалічних?
6. Які математичні моделі розглядаються в теорії твердих тіл?
7. Яким чином структурні дефекти впливають на фізико-хімічні властивості твердих тіл?
8. Яким чином класифікують тверді тіла за типом хімічного зв'язку в кристалічній ґратці?
9. На які категорії поділяють кристали твердих тіл?
10. Поясніть, які фізико-хімічні властивості твердих тіл можна оцінити за даними симетрії в кристалах та за типом хімічного зв'язку в них.

3. ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ

Лабораторна робота № 1

Тема: Дослідження форми твердофазних кристалів на основі мікроскопічного аналізу.

Мета роботи: розглянути будову оптичного мікроскопа і засвоїти правила роботи з ним. Виготовити, розглянути й описати досліджуваний препарат різних за хімічною природою кристалів твердих тіл.

Матеріали та реактиви: дистильована вода; зразки твердофазного матеріалу (оксиди, тверді солі).

Обладнання: мікроскоп МБС-10, лабораторний посуд, скляні палички, предметні й покривні стекла, пінцет, піпетка.

Теоретичні положення

У кристалохімічних дослідженнях для визначення форми кристалів твердих тіл можна застосовувати метод світлопильної мікроскопії. *Стереоскопічний мікроскоп* МБС-10 – це пристрій, який дає збільшене зображення об'ємних предметів, а також тонких і прозорих об'єктів (рис. 3).

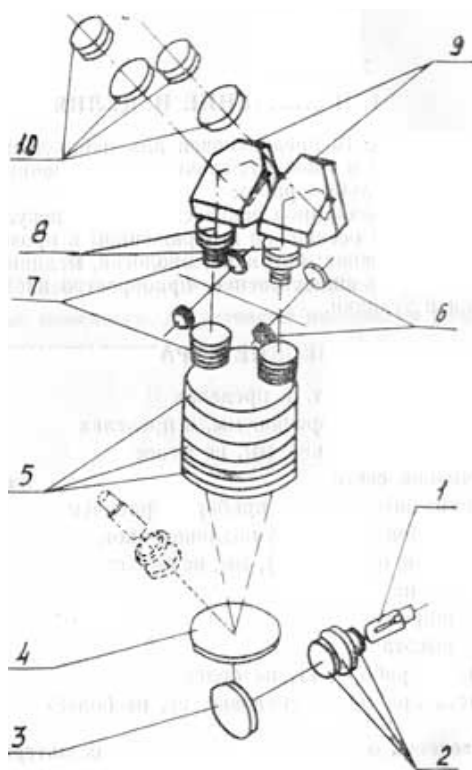


Рис. 3. Схема оптичної системи мікроскопа:

1 – електролампа; 2 – конденсор; 3 – дзеркало; 4 – скло предметне; 5 – об'єктив ($f^l = 90$ мм); 6 – кронштейн конденсора; 6, 7 – системи Галілея; 8 – об'єктив ($f^l = 180$ мм); 9 – призми Шмідта; 10 – окуляр

Оптична система мікроскопа складається з двох частин: головної – збільшувальної та допоміжної – освітлювальної і механічної.

Зображення предмета, отримане за допомогою об'єктива **5** і двох систем Галілея **6** і **7**, що по черзі вмикаються у хід променів, фокусується об'єктивами **8** у фокальну площину окулярів **10**. Системи Галілея працюють у прямому і зворотному ході, даючи в поєднанні з об'єктивами **5** і **8** чотири варіанти збільшення об'єкта. П'ятий варіант збільшення виходить унаслідок вимкнення систем Галілея з ходу променів. Значення збільшень, що дають окуляри, нанесено на їхніх корпусах.

Освітлювальний пристрій дає можливість спрямувати світло на об'єкт, а також регулювати його силу. Цей пристрій містить дзеркало, ірисову діафрагму й конденсор.

Дзеркало, яке має плоску або вигнуту поверхню, закріплене в рухомому тримачі. Якщо джерело світла слабе, то рекомендується використовувати вигнуте дзеркало, а якщо яскраве – плоске.

За допомогою конденсора, який спеціальним гвинтом можна піднімати й опускати, концентрують промені світла, що надходять від дзеркала. Конденсор складається з 2–3 лінз, вставлених у металеву оправу. Правильне використання освітлювального пристрою дозволяє забезпечити чітке зображення досліджуваного об'єкта.

Механічний пристрій мікроскопа має штатив, столик і прилад точного наведення.

Штатив складається з основи (підставки) і тубусодержака (ручки, дуги).

Предметний столик у центрі штатива має отвір для проходження світлових променів через розміщений на ньому об'єкт. Предметне скло з досліджуваним препаратом кладуть на середину столика над отвором та фіксують за допомогою затискачів – клем.

Загальне збільшення мікроскопа N визначають як добуток величин збільшення від об'єктива a і від окуляра b , тобто $N = a \times b$.

Такий самий принцип застосовують і при використанні стереомікроскопів. Їхнє збільшення визначають у кратах (x) залежно від характеристик системи об'єктив/окуляр. Деякі стереомікроскопи мають об'єктиви, здатні плавно змінювати величину збільшення в діапазоні $0,75x - 7,5x$. Відповідно, загальна величина збільшення мікроскопа з окуляром $10x$ буде змінюватися від $7,5$ до 75 крат, а з окуляром $25x$ – від $18,75$ до $187,5$ крати.

Порядок виконання роботи

1. Уважно оглянути частини мікроскопа та ознайомитись з принципом його роботи.
2. Встановити правильне освітлення.
3. Визначити величину загального збільшення мікроскопа N за такою формулою: $N = a \times b$. Усі можливі варіанти значень величини N занести в табл. 2.

Таблиця 2 – Збільшення мікроскопа

Номер від об'єктива <i>a</i>	Номер від окуляра <i>b</i>	Загальна величина збільшення <i>N</i>

4. Провести мікроскопічний аналіз досліджуваного препарату. Для цього на предметне скло тонкою скляною паличкою нанести маленькі крапельки дослідних розчинів реактивів на відстані 2–3 мм одна від одної. Потім чистою скляною паличкою з'єднати ці крапельки тонким дугоподібним каналцем. У місці з'єднання спостерігається реакція, а по краях каналця – швидка кристалізація продуктів реакції, які будуть досліджені за допомогою мікроскопа. Якщо об'єкт не потрапив у поле зору повністю, то потрібно предметне скло обережно пересувати пальцями.

5. Оглянути кристали із збільшенням у 400×. Визначити їхню форму й тип.

6. Виконати зображення утворених кристалів солей на папері, визначити їх форму й тип.

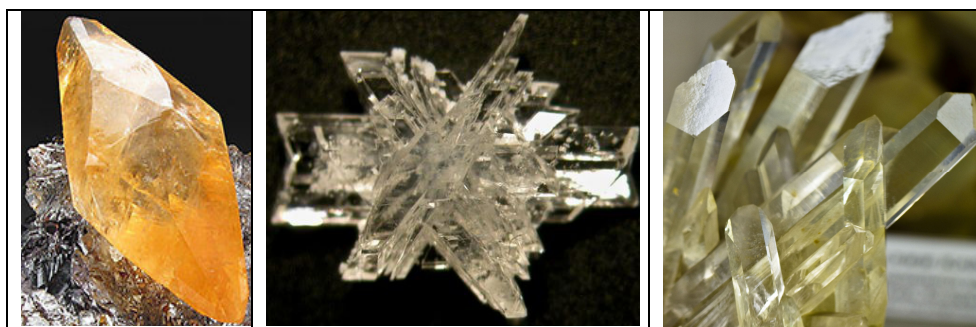
Наприклад, кристали кальцію карбонату (кальциту), кальцію сульфату (гіпсу), сірки, можуть бути одиничними (рис. 4, *a*, *б*, *в*). Крім того, форма кристалів може бути складною, ніби окремі з них зрослися у так звані "друзи". Цей тип характерний для сольових утворень кальцію сульфату, кремнію оксиду (кварцу) (рис. 4, *г*, *д*).



a



б



в

г

д

Рис. 4. Кристали різної природи та форми

Контрольні питання

1. Чому для кристалохімічного аналізу застосовують мікроскопічний метод досліджень?
2. Із яких частин складається оптична система мікроскопа?
3. Яким чином розраховують загальну величину збільшення мікроскопа?
4. У чому полягає методика дослідження кристалів?
5. Поясніть особливості геометричної будови кристалів.
6. Що являє собою хімічна природа кристалів?
7. До якої категорії належать кристали солей, досліджених у цій роботі?
8. Які з найбільш поширених методів використовують для вивчення структури кристалів?
9. До якої системи кристалічної сингонії належать досліджувані кристали?
10. Яких правил техніки безпеки необхідно дотримуватись під час мікроскопічного аналізу кристалів?

Лабораторна робота № 2

Тема: Вивчення різних видів кристалохімічної структури твердих речовин.

Мета роботи: За допомогою мікроскопа провести кристалохімічний аналіз різних твердофазних солей; вивчити особливості їх будови та хімічні принципи формування.

Матеріали та реактиви: дистильована вода; набір реактивів: 1%-ний розчин сульфатної кислоти; 1%-ний розчин кальцію хлориду; 1%-ний розчин калій хлориду; розчин аміаку; 1%-ний розчин натрію гідрофосфату; 1%-ний розчин амонію молібдату в нітратній кислоті; 1%-ний розчин фосфатної кислоти; 1%-ний розчин барію нітрату; 1%-ний розчин натрію сульфату.

Обладнання: оптичний мікроскоп МІКМЕД-1, пробірки; пінцет, піпетки на 1–2 мл, скляні палички; предметні й покривні стекла.

Теоретичні положення

Кристалохімія вивчає зв'язок між хімічним складом кристалічних твердих тіл та їхньою структурою, просторове розташування і хімічний зв'язок мікрочастинок у кристалах, залежність властивостей кристалічних тіл різного хімічного складу від їх будови.

Кристалохімія тісно пов'язана з хімією, кристалофізикою і мінералогією. Ця наука базується на даних експериментального вивчення структури кристалів методами хімічного та фізичного аналізу (рентгеноструктурного, електроннографічного, нейтронографічного та ін.).

Рентгеноструктурний аналіз – це найбільш поширений, розвинутий інструмент *кристалохімії*, завдяки якому визначають розподіл електронної густини в кристалі. У нейтронографії аналогічно на основі амплітуд ядерного розсіювання визначають розподіл ядерної густини в комірці кристала. Метод електроннографії дозволяє визначити розподіл електростатичного потенціалу (сумарного – ядер і електронів). Переліченими методами досліджують метали і сплави, тверді прості речовини – неметали, мінерали, неорганічні та органічні сполуки, полімери, аморфні матеріали, рідини, газу.

Основним об'єктом вивчення *кристалохімії* є кристалічна структура (реальне розташування структурних одиниць у просторі), що складається з ґратки, якій притаманний далекий порядок і симетрія. Просторова ґратка – це сукупність вузлів (точок), які в кристалі утворюють ряди будь-якого напрямку з однаковими проміжками. Вузлами просторової ґратки є структурні одиниці кристала (атоми, іони або молекули). В описі кристалічної структури користуються поняттям симетрії (визначають її просторову групу), подають параметри елементарної комірки (довжину ребер a , b , c та кути α , β , γ) і координати атомів у комірці (x , y , z), що дозволяє розрахувати міжатомні відстані та валентні кути. Таку модель кристалічної структури називають статичною.

Кристалохімія мінералів відіграє суттєву роль у розв'язанні проблем синтезу речовин із заданими властивостями, що дуже важливо для створення нових матеріалів, які застосовують у сучасній техніці.

Порядок виконання роботи

1. Досліджуючи кристали різних речовин, застосовуємо таку методику: тонкими скляними паличками нанести на скло маленькі крапельки дослідних розчинів реактивів на відстані 2–3 мм одна від одної. Потім чистою скляною паличкою з'єднати ці крапельки тонким дугоподібним канальцем. У місці з'єднання спостерігається реакція, а по краях канальця – швидка кристалізація продуктів реакції.

Кристалічний осад на предметному склі розглянути під оптичним мікроскопом, збільшення якого становить 400×; 600×.

2. Для утворення кристалів **кальцію сульфату** використовують 1%-ні розчини кальцію хлориду та сульфатної кислоти. У результаті реакції випадають пучки кристалів гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), голчасту форму яких видно в мікроскоп (рис. 5), а саме:

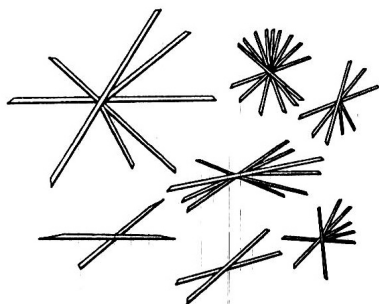
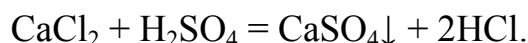
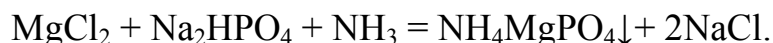


Рис. 5. Форма кристалів кальцію сульфату

3. Для виявлення форми кристалів складної **магнієвої солі** крапельку дослідного розчину спочатку нейтралізувати аміаком, а потім на предметному склі з'єднати з крапелькою реактиву – 1%-ним розчином фосфорнокислого натрію, спостерігаючи таку реакцію:



Кристали фосфорно-амонійно-магнезіальної солі мають вигляд коробочок, кришечок, зірок або крил (рис. 6).

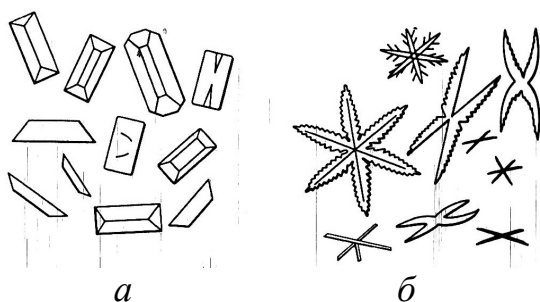


Рис. 6. Форма кристалів фосфорно-амонійно-магнзійальної солі при повільній кристалізації (а); при швидкій кристалізації (б)

4. Для утворення кристалів **амонійно-фосфорного молібдату** крапельку розчину з'єднують із розчином молібденовокислого амонію в нітратній кислоті. В результаті реакції утворюється зеленувато-жовтий приховано кристалічний осад амонійно-фосфорного молібдату, який з часом набуває інтенсивного зеленого кольору (рис. 7). Реакція проходить за таким складним рівнянням:

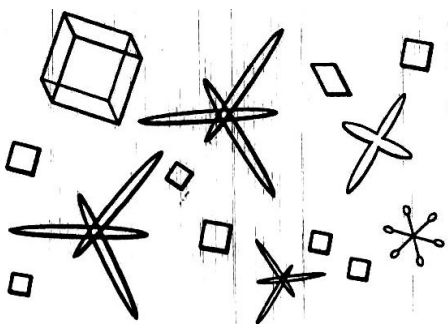


Рис. 7. Форма кристалів амонійно-фосфорного молібдату

5. Наявність кристалів **барію сульфату** виявляється індикаторною реакцією взаємодії між розчинами натрію сульфату та барію нітрату. Унаслідок реакції утворюються дрібні дископодібні кристали барію сульфату (рис. 8), а саме:

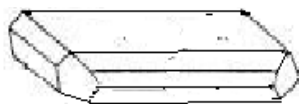
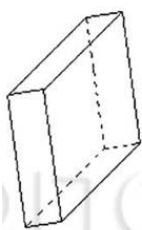
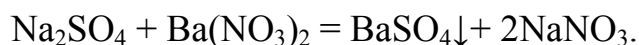


Рис. 8. Різні типи кристалів бариту (барію сульфату)

Контрольні питання

1. Які методи застосовують для кристалохімічного аналізу ?
2. У чому полягає предмет вивчення кристалохімії?
3. Чому кристалохімічний метод базується на мікроскопічному дослідженні речовин?
4. Які фактори впливають на тип і форму кристалів твердої речовини?
5. Що являє собою структурна одиниця просторового тривимірного кристала?
6. До яких категорій відносяться досліджувані в роботі кристали солей.
7. Навести приклади кристалів, які належать до однієї сингонії.
8. Для якої категорії кристалів характерна найбільша анізотропія фізичних властивостей?
9. Які хімічні властивості речовин використовують для вивчення структури кристалів?
10. Яким типом взаємодії зумовлено іонний зв'язок у твердих кристалах солей?

Лабораторна робота № 3

Тема: Дослідження особливостей твердофазних хімічних реакцій.

Мета роботи: розглянути типи реакцій за участю твердих тіл; кінетичні особливості їх перебігу.

Матеріали та реактиви: дистильована вода; залізні пластинки з нанесеними подряпинами; гранули цинку; набір реактивів: 0,01 Н розчин сульфатної кислоти; 1%-ний розчин заліза (III) хлориду; 10%-ний розчин заліза (II) хлориду; 10%-ний розчин гексаціанофериту (II) калію (жовтої кров'яної солі); 10%-ний розчин гексаціаноферату (III) калію (червоної кров'яної солі).

Обладнання: пробірки; піпетки на 1–2 мл, пінцет, скляні палички; предметні й покривні стекла.

Теоретичні положення

Твердофазні хімічні реакції, що локалізовані в просторі, називають *топонімічними*. Це гетерогенні реакції, які відбуваються на поверхні розділення фаз вихідного твердого реагенту й утвореного твердого продукту. В них можуть брати участь речовини як у рідких, так і в газоподібних фазах. Для *топонімічних реакцій* характерна наявність межі розділення фаз, котру вони ж і утворюють, але взаємодія речовин не ускладнена дифузійними процесами.

Типовими *топохімічними реакціями* є розкладання солей, окиснення чи відновлення сполук, дегідратація кристалогідратів, вилуговування металів з мінеральної руди, високотемпературний синтез та ін.

Кінетичні закономірності *топохімічних реакцій*, пов'язані з тим, що їх швидкість змінюється відповідно до ступеня розкладання початкової речовини і залежить від величини реакційної поверхні. Механізм перебігу *топохімічної реакції*, можна поділити на кілька стадій.

Індукційна, яка характеризується низькою швидкістю, оскільки вона починається тільки на активних центрах кристалів, де зв'язки між атомами і молекулами слабкі. Це ребра кристалів, вершини кутів і місця з дефектами. На цій стадії утворюються зародки нової фази, унаслідок їх контакту з вихідною речовиною і починає відбуватись реакція.

Основна стадія, упродовж якої швидкість реакції різко зростає (тоді як швидкість гомогенних реакцій на цій стадії падає). Це відбувається завдяки активному розвитку процесу зростання зародків нової фази, унаслідок чого різко збільшується поверхня розділення фаз та активність хімічної взаємодії, котра сягає максимальної величини (наприклад, коли поверхні окремих реакційних зон перетинаються одна з одною).

Завершальна, яка відповідає різкому зниженню швидкості реакції, зумовленому тим, що після перекривання окремих зон суттєво скорочується сумарна поверхня розділення фаз.

Особливості гетерогенних реакцій визначаються тим, що під час їхнього перебігу молекули, атоми або іони, які утворюють кристалічну речовину, зазвичай жорстко закріплені в кристалічних ґратках і позбавлені рухливості, а в газовій або рідкій фазах їм набувають. Реакційна здатність атомів чи іонів значною мірою залежить від їхнього розміщення в кристалі – у середині, на поверхні грані, на ребрі кристала або на його вершині. Крім того, для *топохімічної реакції* велике значення має реальна структура твердого тіла, особливо, наявність дефектів у ґратках. Дуже часто під час *топохімічної реакції* у продукті зберігається зовнішня форма кристалів початкової речовини, унаслідок того, що за твердофазної реакції можливе тільки мінімальне переміщення часток.

Наслідком *топохімічних реакцій* є те, що крім зменшення концентрації реагентів та переходу з одного стану в інший, у системі також відбуваються енергетичні зміни (рис. 9).

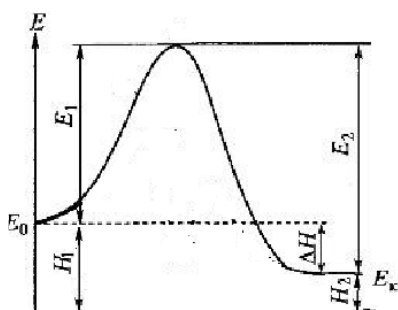


Рис. 9. Зміни енергії в гетерогенній системі внаслідок топохімічної реакції:

E_1 – витрати енергії в прямій реакції; E_2 – витрати енергії при зворотному перебігу; ΔH – кількість теплоти, отриманої системою; H_1 , H_2 – ентальпія вихідних і кінцевих продуктів відповідно

Хімічну реакцію, котра відбувається в умовах постійного тиску, можна уявити як перехід реакційної системи з одного стану в інший, що еквівалентно різниці значень ентальпії вихідних і кінцевих продуктів реакції, тобто

$$-\Delta H = H_1 - H_2.$$

Перебіг прямої реакції супроводжується виділенням енергії за таким рівнянням:

$$-\Delta H = E_2 - E_1.$$

Для різних типів реакцій, у яких бере участь тверда речовина, а саме: Т–Т; Т–Р; Т–Г (де Т – тверда речовина, Р – рідина, Г – газ) дуже важливою виявляється поверхня розділення фаз. Це пояснюється наявністю дефектів і вакансій у кристалічній ґратці. Відомо, що в ідеальній моделі кристала типу АВ, котра має молекулярну структуру, кількість атомів А дорівнює числу атомів В. Однак, більшість неорганічних сполук характеризується іонним зв'язком і не існує обмежень на кількість валентних зв'язків. Тому в гетерогенних реакціях, де має місце перехід молекул з однієї фази в іншу, швидкість їхнього перенесення залежить від площі поверхні розділення фаз та від її геометричних параметрів (форми твердого тіла).

Так, у реакціях з твердими тілами дрібні частинки, які мають більшу площу поверхні розділення, будуть реагувати швидше, ніж великі. Крім того,

якщо тверде тіло має форму плоскої пластинки чи дископодібну, то площа поверхні розділення фаз під час реакції залишається незмінною, так само, як її швидкість (за умови нехтування реакцією на торцевій поверхні зразка). Тоді ж, коли зразок твердого тіла має об'ємну форму, скажімо, циліндра чи кулі, то в процесі перебігу швидкість реакції буде змінюватись. Прикладом такої реакції може бути розчинення металу у водному розчині кислоти. Її швидкість при цьому буде описуватися таким рівнянням:

$$-\frac{dM}{d\tau} = k \cdot F \cdot C,$$

де M – маса твердого тіла в момент τ ; F – площа поверхні тіла; C – концентрація утвореної речовини; k – константа швидкості реакції; знак "мінус" показує зменшення маси тіла при розчиненні.

Порядок виконання роботи

1. Реакцію вилугування (розчинення) цинку проводити в пробірці. Для цього до його металеві дископодібної гранули додати розчин розведеної сульфатної кислоти і спостерігати фазовий перехід гетерогенної системи з металом у розчинний стан за таким рівнянням:

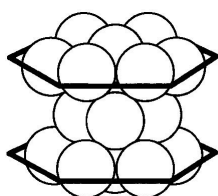
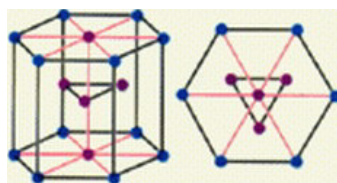
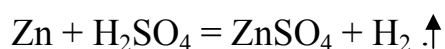
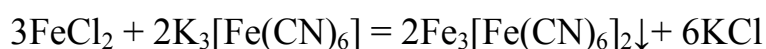


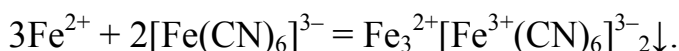
Рис. 10. Кристалічна гратка цинку об'ємна, гексагональна, щільно упакована; на середній площині між основами має три іони (атоми)

Описати спостереження, оцінити швидкість реакції, результати дослідження внести в табл. 3.

2. Реакцію з утворенням монокристалів гексаціаноферату (III) феруму (II) проводити на залізній пластинці в такій послідовності: у місці подряпини твердої пластинки нанести краплі розчину розведеної сульфатної кислоти (як агенту топохімічної реакції для утворення іонів Fe^{2+}). Далі в ті самі краплини додати краплями розчин гексаціаноферату (III) калію. У результаті реакції відбувається утворення кристалічної речовини гексаціаноферату (III) феруму (II) (осаду турнбулевої сині) за таким рівнянням:



або в іонній формі



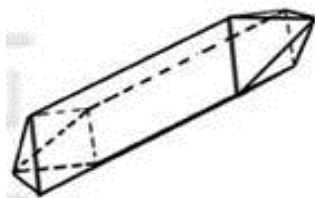
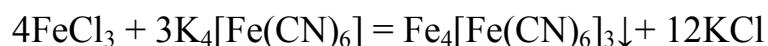


Рис. 11. Монокристали гексаціаноферату (III) феруму (II), що мають форму олівця

Описати спостереження і їхні результати внести в табл. 3.

3. Реакцію з утворенням монокристалів гексаціаноферату (II) калію-феруму (III) слід проводити в пробірці. Для аналізу кристалів комплексної солі гексаціаноферату (II) калію-феруму (III) використати чутливу кольорову реакцію з гексаціанофератом (II) калію (розчином жовтої кров'яної солі). У результаті реакції відбувається утворення малорозчинної складної речовини гексаціаноферату (II) калію-феруму (III), (осад берлінської лазури яскраво синього кольору) за таким рівнянням:



або в іонній формі

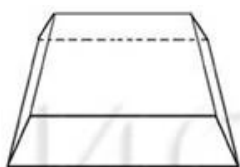
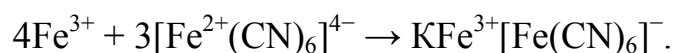


Рис. 12. Монокристали гексаціаноферату (II) калію-феруму (III), що мають форму зрізаної піраміди

Описати спостереження і дані занести до табл. 3.

4. Скласти аналітичну таблицю, у якій вибрати варіанти відносно проведених хімічних реакцій.

Таблиця 3 – Приклади твердофазних хімічних реакцій

Поверхня розділення фаз	Тип хімічної реакції	Тип фізико-хімічної взаємодії
Тверде тіло – газ	$T_1 + \Gamma = T_2;$ $T_1 \rightarrow T_2 + \Gamma;$ $T_1 + \Gamma_1 = T_2 + \Gamma_2$	<i>Фізична:</i> адсорбція. <i>Хімічна:</i> окиснення; розкладання солей, відновлення
Тверде тіло – тверде тіло	$T_1 + T_2 = T_3;$ $T_1 \rightarrow T_2;$ $T_1 + T_2 = T_3 + \Gamma;$ $T_1 + T_2 = T_3 + T_4$	<i>Фізична:</i> спікання, фазовий перехід. <i>Хімічна:</i> відновлення оксидів вуглецем, відновлення оксидів або галогенідів; високотемпературний синтез
Тверде тіло – рідина	$T \rightarrow P;$ $T + P_1 \rightarrow P_2;$ $T + P_1 \leftrightarrow P_2;$ $T_1 + P_2 = T_2 + P_2$	<i>Фізична:</i> плавлення, розчинення-кристалізація. <i>Хімічна:</i> вилуговування металів, цементация

Лабораторна робота № 4

Тема: Вивчення особливостей адсорбції на поверхні твердих тіл

Мета роботи: ознайомлення з особливостями адсорбції на поверхні твердих тіл, з адсорбційними методами, складання аналітичних таблиць характеристики адсорбентів, виконання тестових завдань.

Матеріали та реактиви: адсорбенти: природний целюлозовмісний полімер – деревна тріска, неорганічний полімер – азбест (хризотил – $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Обладнання: технічні ваги; фарфорові чашки; піпетки на 10 мл, мірний циліндр, шпатель.

Теоретичні положення

Основи теорії *адсорбції* для гетерогенних систем були закладені У. Гіббсом (1876). *Адсорбція* (від лат. *ad* – до, і *sorbeo* – поглинаю) відноситься до явищ, які виникають унаслідок тенденції дисперсної системи до мимовільного зниження поверхневого натягу. *Адсорбція* являє собою процес спонтанного перерозподілу речовин багатоконпонентної системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою (адсорбентом). Молекули можуть перерозподілятися на поверхні системи двома способами: шляхом *фізичної* і *хімічної адсорбції*. Якщо взаємодія між поверхневими компонентами та адсорбентом у дисперсній системі виражена міжмолекулярними силами притягання або водневими зв'язками (тобто слабо), то виникає процес *фізичної адсорбції*. Особливістю *фізичної адсорбції* є зворотність процесу, незначна величина теплоти. З підвищенням температури адсорбція знижується і відбувається зворотний процес – *десорбція*.

Явище *хімічної адсорбції* (*хемосорбції*) означає утримання молекул на поверхні системи внаслідок виникнення хімічного (ковалентного) зв'язку. Для хемосорбції характерна незворотність процесу, специфічність, висока теплота. Підвищення температури сприяє зростанню швидкості хімічної взаємодії.

Явище *адсорбції* тісно пов'язане з особливими властивостями речовин поверхневого шару системи. Наприклад, молекули, які перебувають на поверхні розділення фаз «рідина – пара», здатні втягуватись усередину рідини, вони зазнають більшого притягання з боку молекул, що перебувають в об'ємі рідини, ніж з боку молекул пари, концентрація яких набагато менша від концентрації рідини. Таке внутрішнє притягання примушує поверхню системи зменшуватись, кількісно воно характеризується величиною *поверхневого натягу*. Подібна обставина сприяє притягання молекул будь-якої іншої речовини поблизу поверхні, тому виникає її *адсорбція*. Після *адсорбції* внутрішнє притягання частково компенсується притяганням з боку адсорбційного шару і величина *поверхневого натягу* зменшується. При перерозподілі компонентів системи у поверхневий шар переважно переходить той з них, який найбільше знижує поверхневий або міжфазний натяг.

Отже, явище *адсорбції* характеризується мимовільним згущенням маси речовини у поверхневому шарі, яке приводить до зниження поверхневого натягу. *Адсорбція* відбувається тільки до певної межі, вона припиняється, коли цей процес урівноважується процесом дифузії, згідно з яким речовина переходить у збіднену об'ємну фазу. *Величину адсорбції* (Γ , моль·см²) визначають як надлишок маси адсорбованого компонента, віднесеної до одиниці площі поверхневого шару системи, тобто

$$\Gamma = \frac{M - (m_1 + m_2)}{S_{1,2}}, \quad (1)$$

де M – маса адсорбованого компонента в двофазній дисперсній системі; m_1 і m_2 – маси компонентів в об'ємі фаз 1 і 2; $S_{1,2}$ – величина міжфазної поверхні двофазної системи.

Після встановлення адсорбційної рівноваги, коли $m_1 = C_1 \cdot V_1$; $m_2 = C_2 \cdot V_2$, величина адсорбції

$$\Gamma = \frac{M - (C_1 V_1 + C_2 V_2)}{S_{1,2}}, \quad (2)$$

де C_1 і C_2 – рівноважні концентрації компонентів в об'ємі фаз, а V_1 і V_2 – об'єми фаз 1 і 2 відповідно.

У варіанті, коли адсорбована речовина практично міститься в об'ємі тільки однієї з фаз, наприклад фази (1), а фаза (2) являє собою пару – нелетку речовину, то вигляд рівняння адсорбції спрощується, тобто

$$\Gamma = \frac{M - C_1 V_1}{S_{1,2}}. \quad (3)$$

У. Гіббс встановив залежність *величини адсорбції* Γ від змін *поверхневого натягу* або двовимірного тиску, тобто якщо $P_S = \sigma_0 - \sigma_\Gamma$ (σ_0 – поверхневий натяг розчинника або чистої рідини), то шукана величина набуває такого вигляду:

$$\Gamma = f(P_S). \quad (4)$$

В однокомпонентній системі величина згущення вільної енергії, що припадає на 1 см² поверхневого шару, $\psi_S = \sigma_{1,2}$.

Якщо в систему вводять другий компонент, то згущення вільної енергії на 1 см² поверхневого шару

$$\psi_S = \sigma_{1,2} + \mu_1 \Gamma_1 + \mu_2 \Gamma_2, \quad (5)$$

де μ_1 і μ_2 – хімічні потенціали компонентів; Γ_1 і Γ_2 – відповідні величини адсорбції.

Тоді стосовно багатокомпонентної системи в загальному вигляді

$$\psi_s = \sigma_{1,2} + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (6)$$

Стосовно двофазної двокомпонентної системи, де поверхня розділення фаз у поверхневому шарі розміщується таким чином, що не відбувається адсорбція першого компонента ($\Gamma_1 = 0$), згущення вільної енергії на 1 см^2 поверхневого шару

$$\psi_s = \sigma_{1,2} + \mu \Gamma. \quad (7)$$

Диференціюючи це рівняння за величиною Γ , коли $T = \text{const}$, записуємо його в такому вигляді:

$$\frac{d\psi_s}{d\Gamma} - \frac{d\sigma}{d\Gamma} - \mu - \Gamma \cdot \frac{d\mu}{d\Gamma} = 0. \quad (8)$$

Отже, якщо $\mu = \frac{d\psi}{d\tilde{A}}$, то $-\frac{d\sigma}{d\Gamma} = \Gamma \cdot \frac{d\mu}{d\Gamma}$. (9)

При цьому незалежною змінною вважаємо не Γ , а μ . Відомо, що стосовно нерозведених фаз хімічний потенціал

$$\mu = RT \cdot \ln C + \mu_0. \quad (10)$$

Перемноживши обидві частини рівняння (9) на похідну $\frac{d\Gamma}{d\mu}$, отримуємо

рівняння Гіббса, тобто $-\frac{d\sigma}{d\mu} = \Gamma$. (11)

Після таких підстановок: $d\mu = RT \cdot \ln C = RT \frac{dC}{C}$, маємо нові залежності, а саме:

$$-\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT} = \Gamma \quad \text{та} \quad -\frac{d\sigma}{d \ln C} \cdot \frac{1}{RT} = \Gamma; \quad (12)$$

$$\frac{dP_s}{d \ln C} \cdot \frac{1}{RT} = \Gamma. \quad (13)$$

Згідно з рівнянням (12), величина та розмірність адсорбції (Γ , моль·см⁻²) не залежить від того, у яких одиницях вимірюється концентрація [у рівняння входить відносна (безрозмірна) величина зміни концентрації, $\frac{dC}{C} = \ln C$].

Тоді міра *поверхневої активності* речовини $-\frac{d\sigma}{dC} = G_1$.

Якщо $\frac{d\sigma}{dC} \leq 0$, $G_1 > 0$ і $\Gamma > 0$, то речовина має *поверхневу активність*, адсорбуючись на поверхні розділення фаз.

Якщо $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то речовина поверхнево інактивна, вона викликає підвищення поверхневого натягу і тому не адсорбується на поверхні розділення фаз (має місце адсорбція розчинника).

Поверхнева активність ($G = \frac{d\sigma}{dC}$) за абсолютним значенням може бути великою лише в тому разі, якщо вона вища від нуля (рис. 13). Поверхнево-активні речовини можуть давати значне зниження поверхневого натягу в міжфазному поверхневому шарі.

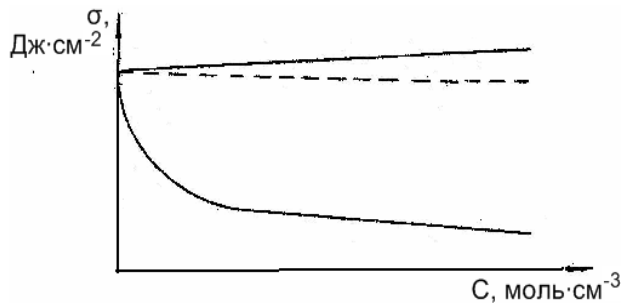


Рис. 13. Графік залежності поверхневого натягу від концентрації речовини в міжфазному поверхневому шарі

Якщо $T = \text{const}$, то на твердій поверхні встановлюється рухома рівновага між адсорбованими молекулами і тими молекулами, що відриваються від цієї поверхні. У рівноважному стані швидкість процесу адсорбції V_A дорівнює швидкості процесу десорбції V_D . Швидкість адсорбції, як і деякої гетерогенної реакції, пропорційна константі швидкості адсорбції та числу можливих зіткнень молекул з вільною поверхнею, тобто об'ємній концентрації газу C і вільній частині поверхні $(1 - X)$, а саме:

$$V_A = K_A \cdot C(1 - X). \quad (14)$$

Швидкість десорбції зумовлюється тільки ступенем покриття поверхні молекулами, вона не залежить від концентрації газу (поняття розрідженості означає, що число вільних місць над поверхнею як завгодно велике), тобто

$$V_D = K_D \cdot X \quad (15)$$

Отже, чим вищий ступінь покриття поверхні молекулами, тим більша ймовірність їхнього відриву.

Як свідчать рівняння (14), (15), константи K_A і K_D мають різні розмірності: K_A вимірюється в с^{-1} , а K_D — у $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

В умовах рівноваги

$$V_A = V_D \quad \text{і} \quad K_A \cdot C(1 - X) = K_D \cdot X. \quad (16)$$

Звідси

$$X = \frac{K_A C}{K_D + K_A C}. \quad (17)$$

Подальші перетворення шляхом введення такого позначення: $\frac{K_A}{K_D} = a = \frac{1}{\alpha}$,

та заміни X на $\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$, дають можливість зробити висновок, що

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{C + \alpha}. \quad (18)$$

Вираз (18) і є *рівнянням адсорбції Ленгмюра*.

Це рівняння відповідає гіперболічній залежності (рис. 14), асимптота якої $\Gamma = \Gamma_{\max}$.

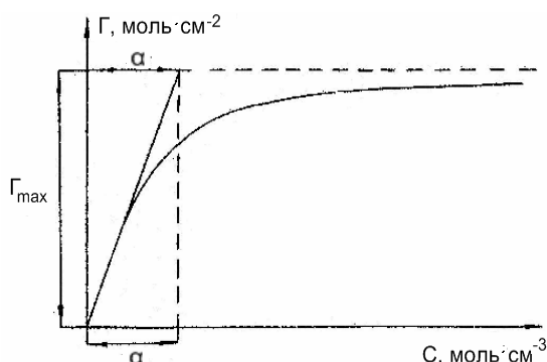


Рис. 14. Графік залежності адсорбції поверхнево-активних речовин від концентрації розчинів (ізоотерма Ленгмюра)

Якщо $C \rightarrow \infty$, то $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\max}$. І коли $C \gg \alpha$, то $\Gamma = \Gamma_{\max}$.

Далі пояснюємо, що стосовно значною мірою розведених розчинів, коли $C \rightarrow 0$ (при цьому $C \ll \alpha$), отримуємо друге граничне рівняння, тобто

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max}}{\alpha} \cdot C. \quad (19)$$

Величина α на графіку відображається у вигляді відрізка, обмеженого дотичною лінією, проведеною від початку координат по асимптоті ($\Gamma = \Gamma_{\max}$); при цьому $\frac{1}{\alpha} = a$, і, будучи мірою адсорбційної активності речовини, ця величина визначає крутість нахилу ізоотерми, тобто показує міру зростання адсорбції з підвищенням концентрації розчину.

Ізоотерми поверхневого натягу вважаються базовими для обчислення поверхневої активності речовин.

Існує декілька методів математичного вираження ізоотерм адсорбції, що розрізняються моделями опису процесу адсорбції. Якщо ступінь покриття однорідної поверхні адсорбатом малий, то ізоотерму адсорбції можна описати рівнянням Генрі, тобто

$$\Gamma = k \cdot P, \quad (20)$$

де Γ – величина адсорбції, P – тиск абсорбованого газу, k – константа системи.

Для опису моношарової адсорбції на однорідній поверхні, коли можна нехтувати силами притягання між молекулами адсорбату та їх рухливістю уздовж поверхні системи, І. Ленгмюр запропонував теорію ізотерми адсорбції. Рівняння ізотерми Ленгмюра має такий вигляд:

$$\Gamma = b \cdot V_m \cdot A = b \cdot k P^{1/n}, \quad (21)$$

де k і $1/n$ – константи системи; A – питома адсорбція; b – адсорбційний коефіцієнт, залежний від енергії адсорбції і температури; V_m – об'єм моношару.

Рівняння Ленгмюра справедливе для однорідних поверхонь, тобто значною мірою ідеалізує і спрощує істинну картину адсорбції. Реальні тверді тіла через неоднорідність поверхні та різну форму мають енергетично нееквівалентні адсорбційні центри, тобто між адсорбованими частками відбувається взаємодія. Усе це ускладнює вигляд рівняння ізотерми. Процес адсорбції також вивчав Г. Фрейндліх, який довів, що за сталої температури число молей адсорбованого газу або розчиненої речовини, що припадає на одиницю маси адсорбенту (питома адсорбція x/m), пропорціональне рівноважному тиску (для газу) або рівноважній концентрації (для речовин, адсорбованих з розчину) адсорбенту в степені n , який завжди менший від одиниці. Відповідно до цієї залежності Г. Фрейндліх сформулював рівняння. Таким чином, в області середніх значень концентрацій і тиску експоненціальний відрізок ізотерми адсорбції можна лінійно описати рівнянням Фрейндліха, а саме:

$$A = k \cdot C^{1/n} \text{ або } A = k \cdot P^{1/n}, \quad (22)$$

де A – питома адсорбція; k і n – константи, характерні для кожної системи.

Значення сталих величин знаходять графічним методом, логарифмуючи рівняння таким чином, аби воно відповідало ізотермі у вигляді прямої лінії (рис. 15).

Коефіцієнт пропорційності k у рівнянні Фрейндліха визначають експериментально.

Логарифмічні рівняння мають такий вигляд:

$$\text{В описі речовин, адсорбованих з розчину, } \lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \lg C + \lg k; \quad (23)$$

$$\text{стосовно речовин, адсорбованих з газу, } \lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \lg P + \lg k. \quad (24)$$

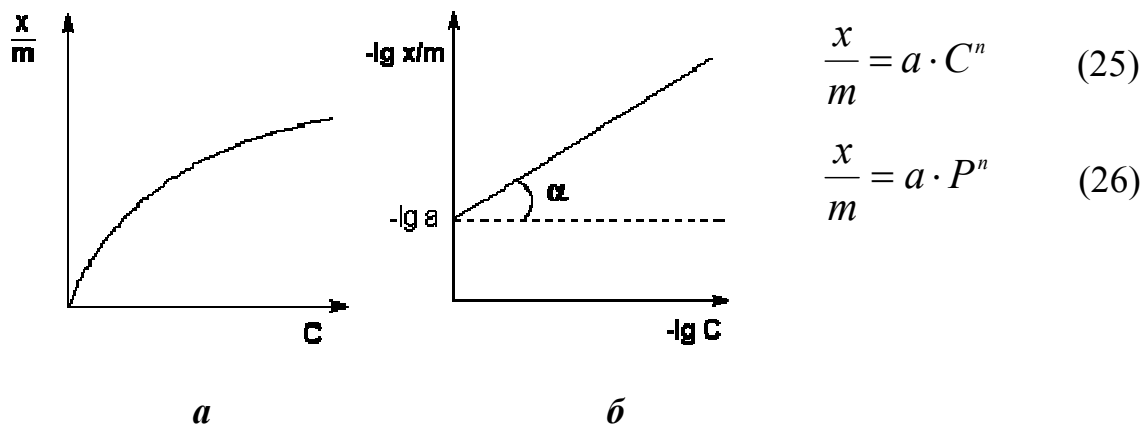


Рис. 15. Ізотерма адсорбції Фрейндліха у звичайних (а) та в логарифмічних (б) координатах

Залежність логарифма питомої адсорбції від логарифма концентрації (тиску) графічно виражається прямою лінією, перетин якої з віссю ординат утворює відрізок, відповідний $\lg a$, тангенс кута нахиленої до осі абсцис лінії дорівнює за величиною показнику n , коли тиск або концентрація $\operatorname{tg} \alpha = n$.

Поверхня твердих тіл геометрично та енергетично неоднорідна. Тверді адсорбенти можуть мати пори, розміри й форма яких впливає на процес адсорбції, змінюючи її механізм. У пористих адсорбентів за рахунок наявності отворів поверхня розділення фаз значно більша, ніж у непористих. Їх адсорбційна активність залежить від питомої поверхні матеріалів. З огляду на цей параметр пористі адсорбенти поділяють на три типи: *макропористі* (їхня питома поверхня становить $0,5\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$), *мезопористі* ($< 4 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$) та *мікропористі* ($> 4 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$). Питома поверхня непористих речовин перебуває в діапазоні $1\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Частина порошкоподібних та непорошкоподібних дисперсних систем – це макропористі адсорбенти (тканини, азбест та ін.), для яких характерна висока адсорбційна активність.

Адсорбційні методи набули широкого практичного застосування в очищенні води, розчинів, газів, пари, у каталітичних і флотацийних процесах.

Порядок виконання роботи

Взяти дві попередньо зважені фарфорові чашки. В одну внести 1 г неорганічного волокнистого полімеру – азбесту (з питомою поверхнею $15\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$), а в другу 1 г целюлозного матеріалу – деревної тріски (її питома поверхня становить менше $2 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$). Далі до кожної речовини додати певну кількість води у співвідношенні 1 : 3 (зафіксувати початковий об'єм води). Потім суміш ретельно перемішати скляною паличкою. Час витримки кожної з систем у звичайних умовах становить 20 хв. Після витримки злити залишок води в циліндр, змірявши кінцевий об'єм та зважити чашку з матеріалом.

За отриманими даними охарактеризувати адсорбент (тип, фізико-хімічні параметри, сорбційну здатність); назвати функціональні групи в дослідних речовинах, які забезпечують процес адсорбції.

Приклади розв'язування типових задач

Завдача 1. Розрахувати константу $1/n$ у рівнянні ізотерми адсорбції Фрейндліха, якщо наважка адсорбенту становить 300 г. Рівноважна концентрація речовини, що поглинається, $C = 0,05$ моль/л, величина x становить $4,8 \cdot 10^{-3}$, а величина k дорівнює 1.

Розв'язок

Розв'язуємо рівняння Фрейндліха: $\lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \lg C + \lg k$;

Отже, $\lg 1,6 \cdot 10^{-5} = \lg 1,6 + \lg 10^{-5} = 0,2041 - 5 = -4,7959$;

$-4,7959 = \lg 1 + 1/n \cdot \lg 0,05$;

$-4,7959 = 0 + 1/n \cdot (2,699)$;

$1/n = 3,6$.

Завдача 2. Розрахувати площу, яку займає одна молекула хлору, якщо адсорбент масою 600 г має поверхню 240 м^2 , а кожні 100 г адсорбенту поглинають $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ газоподібного хлору за н.у.

Розв'язок

Розраховуємо спочатку поверхню, яку має 100 г адсорбенту за таким рівнянням: $S = \frac{240 \cdot 100}{600} = 40 \text{ м}^2$;

За н.у. в $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ міститься X молекул.

За законом Авогадро $22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Складаємо пропорцію:

$22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ – $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро)

$1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ – X .

Звідси

$$X = \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 2,7 \cdot 10^{20} \text{ молекул.}$$

Визначаємо площу, яку буде займати одна молекула хлору, за таким рівнянням:

$$S = \frac{40 \text{ м}^2}{2,7 \cdot 10^{20}} = 1,48 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2.$$

Контрольні питання

1. Що являє собою явище адсорбції?
2. Яким чином впливає адсорбція на фізико-хімічні властивості твердих тіл?
3. Який внесок зробив І. Ленгмюр у теорію будови адсорбційних шарів молекул у двофазних системах?
4. Які параметри можна визначити, побудувавши ізотерму адсорбції Фрейндліха?
5. За якими властивостями поділяють адсорбцію на кілька видів?
6. Що являє собою десорбція?
7. Ким була встановлена залежність величини адсорбції від змін поверхневого натягу в міжфазному просторі речовин?
8. Назвіть чинники адсорбції твердих тіл.
9. Якими параметрами характеризується поверхнева активність твердих речовин?
10. Яке практичне значення мають адсорбційні методи?

Лабораторна робота № 5

Тема: Фізико-хімічна основа розчинення твердофазних солей

Мета роботи: ознайомлення з особливостями взаємодії твердої розчинної речовини і розчинника, з фізико-хімічними процесами, розчинення твердофазних солей, характеристикою розчинників; складання аналітичних таблиць.

Матеріали та реактиви: дистильована вода; сухі солі купрум сульфату, кобальт хлориду, нікол сульфату, кристалічний йод, органічні розчинники: 96%-ний етанол, гексан.

Обладнання: пробірки; піпетки на 1–2 мл, піпетки, шпателі, скляні палички.

Теоретичні положення

Згідно з теорією розчинів Д.І. Менделєєва, І.О. Каблукова, молекули розчиненої речовини фізико-хімічно взаємодіють з розчинником, утворюючи хімічні сполуки, які були названі *сольватами*, а процес їхнього утворення – *сольватацією*. Якщо розчинником є вода, то сполуки, що утворюються в розчині, називаються *гідратами*, а відповідний процес – *гідратацією*.

Фізико-хімічна основа явища сольватації. Експериментально доведено, що в розчинах речовин, які перебувають у рідкому агрегатному стані, подібно до чистих рідин, спостерігається близький порядок, тобто певна послідовність взаємного розміщення частинок, найближчих до будь-якої, обраної за центральну. У розчині такою з них вважається частинка розчиненої речовини (рис. 16).

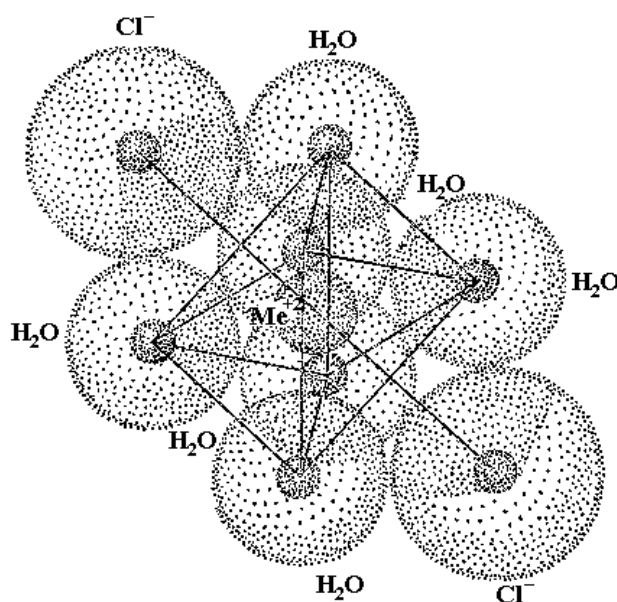


Рис. 16. Структура першої сольватної оболонки гідрату іона металу в концентрованому водному розчині

Залежно від виду компонентів, природи складових розчину ближній порядок охоплює простір, параметри якого відповідають діаметрам навколишніх частинок. Коливання радіального розподілу густини розчину затухають поступово. Такий ефект виникає внаслідок взаємодії частинок між собою. Його величина залежить від сил, що зв'язують частинки, а також спрямованості й дальності їх дії.

Явище *сольватації* віддзеркалює процес фізико-хімічної взаємодії, передусім, між розчиненою речовиною і розчинником. З часом це поняття зазнало істотної еволюції, адже багато дослідників вкладали в нього різний сенс.

Проте, беручи до уваги результати наукових досліджень складних явищ, що виникають унаслідок утворення розчинів, найбільш узагальненим визначенням цього поняття можна вважати таке: *сольватація* – це фізико-хімічна взаємодія частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника.

Процес *сольватації*, як правило, викликаний наявністю алгебраїчної суми ефектів взаємодії між усіма складовими частинками розчину. При цьому модифікація частинок являє собою наслідок переходу компонентів від певного індивідуального стану в розчинений. Одночасно структура окремих фаз, що взаємно розчиняються, часто набуває ознак, властивих розчину, а формування сольватів характеризується макроскопічними середніми величинами термодинамічних параметрів – ентальпії, енергії Гіббса, ентропії. До того ж перехід молекулярного стану компонентів під час розчинення у нову форму відповідає еквівалентним змінам вищезазначених термодинамічних характеристик.

На сьогодні ще не існує єдиної думки відносно походження сил *сольватації*, не розроблено також їхні загальноприйняті моделі. Багато фахівців вважають, що явище сольватації супроводжує хімічні процеси перебудови зовнішніх електронних оболонок молекул та іонів аж до утворення донорно-акцепторних зв'язків тощо. Прихильники фізичної теорії сольватації в деяких випадках пояснюють її дією розчинника в електростатичному полі розчиненої частинки.

Може бути корисним дещо умовний поділ сольватаційних процесів на «фізичні» (загальні для всіх систем) і «хімічні» (специфічні, властиві тільки певній системі). Вже зараз можна сказати, що «хімічна» складова сольватації є визначальною в тому випадку, коли центральна частинка молекули речовини виступає сильним комплексотвірним агентом. Оцінка кількісного внеску фізичної або хімічної складової в процес може зумовити вибір методів розрахунку параметрів *сольватації*.

Прогрес хімічних концепцій *сольватації* базується на теорії хімічного зв'язку. При виконанні сольватаційних розрахунків послідовно використовують такі методи: теорії кристалічного поля, валентних зв'язків і, нарешті, молекулярних орбіталей (МО). Комплексний підхід до розгляду різних систем і побудова загальної теорії потребує обов'язкового врахування хімічної «індивідуальності» кожної системи.

Для вивчення тих систем, де переважає «фізична» складова сольватації, побудова єдиної теорії має великі перспективи. Якщо не брати до уваги хімічну взаємодію, то в загальному випадку ступінь впливу розчиненої частинки на розчинник залежить від її електростатичних властивостей (величини заряду, дипольного моменту, маси, магнітного моменту, а також від кінетичних параметрів – імпульсу, інтенсивності руху та ін.). Зазвичай розглядають два види взаємодії: контактну дію – вплив на частинки найближчого оточення, і віддалену, що охоплює решту частинок. Контактна взаємодія вважається сильною, а віддалена – слабкою. У зв'язку з цим молекули розчинника, розміщені в безпосередній близькості від частинки розчиненої речовини, називають *сольватною оболонкою*. Розрізняють першу, другу й наступні *сольватні оболонки* залежно від того, на якій відстані вони перебувають від центральної частинки.

Кількість частинок у першій сольватній оболонці називають *координаційним числом сольватації*. Іноді центральну частинку з її першою сольватною оболонкою називають «*сольватним комплексом*». Вживання цієї назви дозволяє уникнути ототожнення процесу сольватації з комплексоутворенням. При цьому у вивченні властивостей концентрованих розчинів неелектролітів молекулу будь-якого з компонентів вважають за центральну.

Якщо в теорії сольватації обмежитись розглядом тільки першої сольватної оболонки, то це буде найгрубішим наближенням. Наприклад, тоді, коли іони перебувають у середовищі неполярного розчинника, можна використати параметр напруженості мікрополя E в кожній точці розчину, проте обчислення середньої величини ефективної напруженості $E_{\text{сер}}$ в конденсованій фазі розчину не може бути зведене до врахування закону розподілу тільки найближчих сусідніх фаз. Базуючись на сучасних експериментальних даних, можна встановити вплив центральної частинки на досить віддалені від неї частинки розчинника. У зв'язку з цим значення координаційного числа сольватації, отримані різними шляхами, різко відрізняються одне від одного.

Розчин, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги, не може бути описаним у вигляді традиційної статичної конструкції. Тут можна говорити лише про середній термін існування сольватних комплексів і про стан частинок у ньому. Цей напрям дослідження явища успішно розробляють представники наукової школи О.Я. Самойлова.

У наш час досить активно впроваджуються квантово-хімічні розрахунки параметрів, а також методи статистичної термодинаміки розчинів. Усі ці теорії та розрахунки розроблені тільки для вивчення нескінченно розведених розчинів. Коли ж ідеться про середні й високі концентрації, то застосовують тільки якісні оцінки та уявлення. Збір і використання експериментальних даних про ознаки концентрованих розчинів може сприяти швидкому прогресу в розробці сольватної теорії фізико-хімічних систем.

Сольватація електролітів. Основою сучасних теорій дослідження розчинів електролітів є уявлення про сольватацію, дисоціацію, асоціацію, міжіонні взаємодії.

Процес *сольватації* в розчинах електролітів базується на взаємодії «іон – розчинник». Коли розглядають сольватацію водних розчинів, то говорять про *гідратацію* іонів. Можна припустити, що наявність у розчині заряджених частинок зводить застосування теорій сольватації до вивчення взаємодії заряджених іонів із середовищем. Проте це справедливо тільки на перший погляд. Існування заряду не виключає всіх інших типів взаємодії, а лише накладається на них. Більше того, спектральні дослідження (ЕПР, ЯМР, УФС) розчинів важких іонів виявили перенесення заряду з іона на найближчі молекули розчинника, свідчать про розподіл, «розмазування» заряду між іоном і сольватною оболонкою. При цьому центральна частинка певною мірою нейтралізується, а поняття «іон» втрачає звичний сенс, тому виникає потреба зважати на участь у процесі молекул розчинника. Ця участь ускладнюється перебудовами всередині іона розчиненої речовини, особливо, якщо він багатоатомний.

Складний процес іонної сольватації можна спостерігати в розчинах з низькою діелектричною проникністю, де існує цілий набір різного роду розчинених частинок, зокрема іонів, іонних пар, молекул та складних іонних угруповань.

З огляду на такі обставини, у теорії сольватації, на жаль, приділено мало уваги проведенню квантово-хімічних розрахунків як перспективному напрямку досліджень. Цінність таких розрахунків полягає в тому, що вони дозволять більш глибоко дослідити явище *сольватації*, кількісно оцінити його хімічну природу (зараз переважає якісне чи опосередковане оцінювання). Не викликає сумнівів, що такий підхід розширить теорію хімічного зв'язку в розчинах, де наявні іони із замкнутою електронною *sp-оболонкою*, іони з незаповненим *d-підрівнем* на зовнішній електронній оболонці, «голі» протони та іони гідроксонію H_3O^+ . Разом з тим, з'являється можливість більш детально висвітлити роль молекул розчинника в процесі *сольватації*.

Особливості структури сольватного комплексу. В основі кожної теорії лежить яка-небудь модель. Найчастіше при побудові останньої разом з іншими чинниками до уваги беруть зручність розрахунків. Проте це не означає, що при виборі моделі можна нехтувати експериментальними даними про структуру розчинів. Отримати достатню кількість таких даних поки що не можливо, тому останнім часом процес визначення структури розчинів перебуває на пошуковому етапі.

У хімії визнано два – три фізико-хімічних методи дослідження структури сольватного комплексу. Серед них – рентгенографія розчинів електролітів. Наприклад, побудована А.К. Дорошем модель близького оточення двозарядних катіонів із заповненою електронною оболонкою в концентрованому розчині являє собою правильний октаедр (див. рис. 17).

Коли ж катіони перехідних металів вступають у часткову ковалентну взаємодію з молекулами розчинника, то відбувається тригональне переключення їх октаедричної оболонки. На двох протилежних гранях

октаєдрів розміщуються по два іони Cl^- . Більшість катіонів у концентрованому водному розчині утворюють з аніонами «іонно-парні» комплекси типу $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\text{Cl}_2^-$ (див. рис. 18).

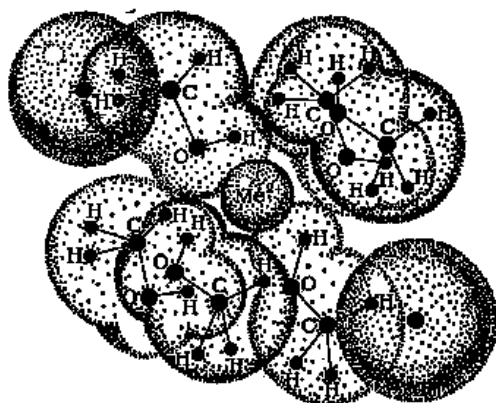


Рис. 17. Модель сольватації двозарядних катіонів з молекулами метанолу

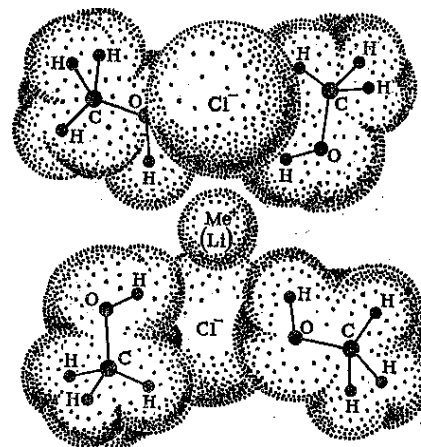


Рис. 18. Модель сольватації іона в метанольних розчинах

Коли молярна концентрація $C_M > 2$ моль/л, то катіони Cu^{2+} будуть оточені октаєдрично чотирма молекулами H_2O й двома іонами Cl^- , а Cd^{2+} – тетраєдрично двома молекулами H_2O й двома аніонами Cl^- . Модель близького оточення аніонів Cl^- у водних розчинах являє собою тригональну призму. Модель гідратації іона Na^+ має форму тетраєдра, якщо $C_M > 2-3$ моль/л, і октаєдр, коли $C_M < 2$ моль/л.

Експерименти з розчинами електrolітів у спиртах, формаміді, диметилформаміді підтверджують припущення про наявність у них близької координації сольватних оболонок. За літературними даними іон Li^+ у метанолі має тетраєдричне оточення і перебуває в місці перетину сіток водневих зв'язків між молекулами спиртів, сильно згинаючи їх (див. рис. 18). Отже, найбільш вірогідна модель сольватації двозарядних катіонів у спиртах, формаміді й диметилформаміді – це октаєдр (див. рис. 17). Він утворюється внаслідок того, що катіони розташовуються в центрі трикутників, утворених трьома функціональними групами OH^- верхнього і трьома групами OH^- нижнього шару сіткової структури спиртів або формаміду. Передбачається, що аніони Cl^- розміщуються на протилежних гранях октаєдрів у площині розташування метильних груп CH_3 молекул спиртів і, таким чином, виникає «іонно-парний» комплекс. Виявлене рентгенографічно явище «іонно-парних» комплексів, не суперечить загальноприйнятим уявленням про будову сольватних систем. У сильно розведеному розчині іон оточують тільки молекули розчинника. Унаслідок зростання концентрації теж виникають «іонно-парні» комплекси, які злипаються і за межею повної сольватації переходять у щось схоже на багатоядерні структури, котрі вивчає координаційна хімія.

Термодинаміка сольватації. Складність сольватаційних процесів взагалі та явища іонної сольватації зокрема може бути пояснена на основі положень класичної термодинаміки, яка здатна однозначно розкрити ряд закономірностей у цих системах. Виконана при цьому повна кількісна характеристика таких процесів відповідає загальній теорії розчинів. Будь-яка спроба відходу від сфери можливостей класичної термодинаміки пов'язана з необхідністю запровадження більш-менш суб'єктивних модельних уявлень, а також певною мірою довільних припущень і спрощень.

Якщо уявити сольватацію у вигляді суми всіх процесів, що виникають при появі в розчиннику частинок розчинюваної речовини, то при нескінченному розведенні (коли концентрація $m = 0$) у разі утворення розчину кристалічного електроліту формально безумовно справедливим буде таке термодинамічне співвідношення:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{роз}} + \Delta H_s^{\pm}, \quad (27)$$

де ΔH_0 – початкова інтегральна теплота розчинення; $\Delta H_{\text{роз}}$ – ендотермічна теплота розчинення, для якої характерна зміна ентальпії при нескінченному взаємному віддаленні іонів від ґраток (енергія ґраток); ΔH_s^{\pm} – сумарна хімічна теплота сольватації (гідратації) позитивно й негативно заряджених іонів; H_s – близька до хімічної теплоти сольватації, за абсолютним значенням екзотермічна величина.

Отже, в процесі сольватації початкова теплота розчинення має для більшості електролітів відносно невеликі значення, що перебувають у межах стандартного, тобто від 16,7 до 63 кДж/моль (40...15 ккал/моль).

Продовжуючи розглядати сольватацію як сумарний ефект, можна застосувати рівняння (27) для опису розчинів будь-яких концентрацій, а саме:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{кр}} + \Delta H_{\text{sm}}^{\pm}, \quad (28)$$

де ΔH_m – відповідна інтегральна теплота розчинення; $\Delta H_{\text{кр}}$ – зміна ентальпії при взаємному віддаленні іонів від кристалів, що дорівнює середній величині відстані між ними в розчині даної концентрації m .

При цьому з'ясування реального змісту величини $\Delta H_{\text{sm}}^{\pm}$ ускладнюється і стає довільним, оскільки необхідно враховувати можливість виникнення іонних пар або недисоційованих молекул, а також нових продуктів взаємодії цих частинок з розчинником, чи настання глибоких змін у розчиннику тощо. Проте при розгляді водних розчинів сильних електролітів такий підхід дозволяє хоча б частково виявити деякі цікаві кількісні закономірності.

У рівнянні (27) величина ΔH_s^\pm характеризує електроліт у цілому. Для уявного процесу розчинення кристала має виконуватись умова електронейтральності. Картина істотно ускладнюється, виникає потреба охарактеризувати з позицій термодинаміки відділення окремого іона від кристала або його надходження із газової фази в розчинник. До цього часу майже неможливо було експериментально оцінити індивідуальні зміни енергії або ентальпії при сольватації катіона й аніона в умовах електронейтральності. Крім того, розглядаючи процес переходу іонів одного знака із газової в рідку фазу, доводиться враховувати явища, котрі під час розчинення електроліту елімінуються внаслідок взаємної компенсації ефектів однакової величини, але протилежного знака, пов'язаних із фізико-хімічною активністю катіонів та аніонів.

Порядок виконання роботи

1. Провести реакцію утворення кристалогідратів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для цього в пробірку помістити невелику кількість безбарвної твердофазної солі CuSO_4 і додати 2 мл дистильованої води. Спостерігати властивості розчину.

2. Провести реакцію розчинення твердофазної солі CoCl_2 (рожевого кольору) з додаванням різних розчинників: в одну пробірку до солі додати дистильовану воду, а в другу – 96%-ний етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Спостерігати властивості розчинів у двох пробірках.

3. Провести реакцію розчинення безводного кристалічного I_2 , спочатку додавши у пробірку з йодом дистильовану воду, а потім гексан (C_6H_{14}).

Спостерігати процес утворення розчину й дати пояснення.

4. На основі результатів спостережень скласти аналітичну таблицю за поданою нижче формою (приклад див. у табл. 4).

Таблиця 4 – Фізико-хімічні процеси утворення сольватів (гідратів) твєдофазних солей

№ досліду	Хімічні реагенти	Утворена хімічна сполука (назва, сольват або гідрат)	Характеристика (розчинність, колір розчину, тепловий ефект тощо)
1	CuSO_4 (тверда), вода		
2	CoCl_2 (тверда), вода		
3	CoCl_2 (тверда), етанол		
4	I_2 (крист.), вода, гексан		

Лабораторна робота № 6

Тема: Вивчення дефектів кристалічної ґратки твердих речовин

Мета роботи: ознайомлення з різними видами дефектів у кристалах; пояснення їх впливу на фізико-механічні властивості речовин.

Матеріали та обладнання: таблиці; схеми різновидів дефектів у кристалах твердих речовин.

Теоретичні положення

Реальні кристали характерні тим, що в них не можна спостерігати той бездоганний порядок, періодичність розташування атомів, що існує в ідеальному кристалі. Будь-яке порушення строгої регулярності структури та способу заповнення вузлів кристалічної ґратки називається *дефектом*. Структурний дефект кристала відповідає його енергетично збудженому стану. Найбільшим дефектом реального кристала є наявність у ньому поверхні. Крім того, атоми в реальному твердому тілі здійснюють теплові рухи, енергія яких визначається певною величиною температури. Цей тепловий рух носить характер коливань та порушує періодичність і регулярність кристалічної структури твердого тіла. Навіть в умовах не дуже високих температур амплітуда цих коливань становить кілька відсотків по відношенню до міжатомних відстаней. Цим порушенням порядку в кристалі, пов'язаним із тепловими коливаннями атомів, пояснюється той факт, що майже всі фізичні властивості твердих речовин залежать від температури. Однак у кристалах є інші види дефектів, не спричинених тепловим рухом атомів (хоча в деяких випадках вони з'являються саме за рахунок теплового руху). До таких відносять:

– *точкові дефекти*, тобто пов'язані з відсутністю окремого атома в ґратці, або наявністю зайвого окремого атома;

– *лінійні дефекти*, утворені деякою лінійною неоднорідністю у кристалічній ґратці, яка називається дислокацією.

– *планарні дефекти*, що можуть утворюватись на первинних стадіях виникнення нової кристалічної структури всередині кристала, наприклад, при його перекристалізації.

– *об'ємні дефекти*, а також комбінації всіх перерахованих різновидів.

Дослідження дефектів у кристалах є важливим тому, що багато їх фізичних властивостей залежать від дефектів такою самою мірою, як від природи первинного кристала. Провідність напівпровідників може цілком залежати від малої кількості дефектів. Колір багатьох кристалів також пов'язаний з їхніми дефектами. Люмінесценція кристалів практично завжди викликана їхніми дефектами. Механічні й пластичні властивості твердих тіл також визначаються саме дефектами.

Найпростіший дефект кристалічної ґратки – *вакансія*, що являє собою вузол, у якому відсутній атом. Цей точковий дефект називається *дефектом*

Шотткі. Візьмемо певний атом і виведемо його, припустимо, на поверхню, або пересунемо на місце іншої вакансії. Його місце звільняється, причому сусідні атоми пересуваються в бік вилученого атома. На місце утвореної вакансії може перейти атом із сусіднього вузла. Отже, після переходу атома в простір між вузлами можливий зворотний рух – *рекомбінація*, тобто повернення атома у вільний вузол. Це подібно до того, якби вакансія переміщувалась, виходячи кінець кінцем на поверхню, або заходячи з поверхні в середину кристала. Отже, поверхня твердого тіла є стоком і витокком для вакансій.

Іонні кристали мають вакансії двох типів: катіонні й аніонні, тобто бінарні. У цих кристалах виникають так звані *дефекти Шотткі* – основний тип *стехіометричних дефектів* у галогенідах лужних та лужноземельних металів, тобто відповідають стехіометричній формулі сполуки (наприклад, у кристалі NaCl співвідношення між кількістю катіонних та аніонних вакансій становить 1:1, у кристалах CaCl₂ – 1:2). Саме це визначає оптичні та електричні властивості згаданих солей.

Отже, виникнення *дефектів Шотткі* (або продуктів взаємодії протилежно заряджених іонів), на місці аніонних та катіонних вакансій, характерне для іонних кристалів. Наявність таких дефектів призводить до зниження щільності речовини, оскільки катіони й аніони виходять на поверхню, збільшуючи об'єм кристалів при збереженні їх загальної маси. Якщо кількість аніонних і катіонних вакансій як в об'ємі, так і на поверхні кристала однакова, то має місце електронейтральність речовини.

Протилежним до описаного є точковий дефект, викликаний *дифузією* атома з найближчого до вакансії міжвузля у більш віддалене. Він був названий *дефектом Френкеля*. При цьому атоми, що перебувають у міжвузловому просторі, є ніби надлишковими, непотрібними, а тому розміщуються між регулярними вузлами ґратки з утворенням пари «вакансія – міжвузловий атом». Такими можуть бути домішкові включення або атоми заміщення (особливо у розчинах, які перебувають у твердому агрегатному стані, тобто в металевих сплавах), а також атоми, які залишають свої позиції у ґратці з появою вакансії.

У щільноупакованих структурах, до яких належить гранецентрована кубічна або гексагональна ґратка, вихід атома в міжвузля потребує дуже великої енергії, а простір між вузлами порівняно із розміром атомів занадто малий. Тому в таких структурах переважає механізм утворення вакансій, тобто *дефектів Шотткі*.

Дефекти Френкеля виникають у кристалах із простою кубічною або гексагональною структурою та за досить високих температур. Також необхідну енергію для виходу в міжвузля атом може отримати зовні, наприклад унаслідок пластичної деформації або під впливом частинок, які з великою швидкістю налітають на атом (це радіаційні дефекти).

У ковалентних кристалах утворення вакансій так само, як зміна їхньої кількості, супроводжується зміною концентрації електронів, але на противагу металам це відбувається на фоні надзвичайно малої кількості власних електронів. Типовими представниками ковалентних зв'язків є алмаз і алмазоподібні напівпровідники – кремній і германій. Кристалічна структура

цих твердих тіл відносно пориста, а простір між вузлами у вигляді тетраедрів досить великий. Тому, згідно з геометричними уявленнями, у ковалентних кристалах можна очікувати переважання *дефектів Френкеля*.

Дефекти Френкеля також відносять до стехіометричних. У цьому типі дефектів кристалічної структури катіони металу перебувають у міжвузлі (наприклад, у кристалі AgCl).

Порівнюючи процес утворення дефектів (рис. 19), бачимо їхній вплив на щільність кристалів. Дефекти *Шоттки* сприяють зменшенню щільності, а при виникненні дефектів *Френкеля* вона залишається незмінною.

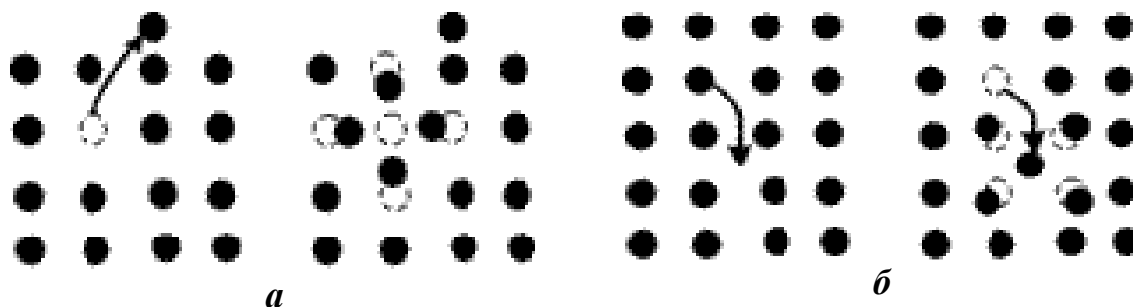


Рис. 19. Типи дефектів: *a* – Шоттки (вихід частинок з вузла ґратки на поверхню кристала); *б* – Френкеля (вихід частинок з вузла ґратки в міжвузля кристала)

Кількість вакансій, що виникають під впливом обох типів, залежить перш за все, від температури. Їх утворення викликане тепловим збудженням атомів, тому зі збільшенням температури кількість вакансій має зростати.

Пари Шоттки й Френкеля є електронейтральними, являють собою диполі. Завдяки цьому вони можуть притягуватися один до одного, утворюючи великі скупчення – кластери або комплекси.

Наявністю точкових дефектів пояснюється існування в природі великої кількості нестехіометричних сполук (тих, що мають змінний склад), тобто речовин, які в твердому стані мають відхилення від їх молекулярного складу. Наприклад, кристали оксидів TiO_2 ; WO_3 можуть мати змінний склад, а саме TiO_{2-x} ; WO_{3-x} , під впливом дефіциту кисню в середовищі. Дефекти кристалів нестехіометричних сполук можуть бути наслідком легування чистого кристала гетеровалентними домішками.

Спостерігати появу дефектів у кристалах досить складно, тому в основному їх вивчають, спостерігаючи зміну фізичних властивостей твердих тіл.

Для оцінювання змін вільної енергії системи кристала при підвищенні кількості дефектів того чи іншого типу на 1 моль речовини за умов постійного тиску, температури та інших параметрів використовують методи хімічної термодинаміки.

Відомо, що дислокації та поверхні розділення фаз, як правило, сприяють підвищенню енергії Гіббса кристала, у той же час, поява деякої кількості точкових дефектів спричинює її зниження до мінімуму. Це можна пояснити залежністю, яка описує функцію Гіббса, тобто $G = H - TS$.

Зміну енергії Гіббса під час перебігу реакції за постійного тиску й температури можна описати рівнянням, яке відображає сумарну дію двох протилежних явищ, а саме: $\Delta G = \Delta H - \Delta TS$.

Унаслідок підвищення температури відбувається утворення дефектів, зростає внутрішня енергія кристала (ентальпія) ΔH і одночасно збільшується ентропія ΔS . Зростання ентропійної складової ΔTS компенсує підвищення теплової енергії кристала, що сприяє зниженню енергії Гіббса ΔG до мінімуму.

Для спрощення розв'язування теоретичних та прикладних термохімічних задач уведено такі звані стандартні умови: температура 25°C або 298 К і тиск 101,3 кПа. Тепловий ефект реакції, що відповідає стандартним умовам, позначають як ΔH°_{298} .

Порядок виконання роботи

1. Зобразити схематично точкові дефекти Шотткі та Френкеля, що виникають у кристалах солей NaCl і AgCl.

2. Розв'язати перелічені нижче задачі.

1) Розрахувати тепловий ефект ΔH°_{298} такої хімічної реакції:

$\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$, використовуючи довідкові дані про величину стандартної ентальпії (теплоти утворення речовин) ΔH°_{298} (з додатка 1). Назвати тип реакції (екзо- чи ендотермічна).

2) Визначити, як зміниться ентропія (ΔS), коли хімічним процесом є така реакція перетворення твердої речовини: $\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$.

3) Розрахувати показник ΔS°_{298} для такої реакції:

$\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$, використовуючи величину стандартної ентропії речовин S°_{298} (з додатка 1).

4) Визначити, чи можливий мимовільний перебіг такої хімічної реакції: $\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$, за температури 95°C. Обґрунтувати відповідь, визначивши відповідну цій температурі величину зміни енергії Гіббса.

5) Скласти термохімічне рівняння реакції взаємодії $\text{Na}_2\text{O}(\text{т})$ і $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$, якщо в ній утворюється 1 моль $\text{NaOH}(\text{т})$. Розрахувати кількість теплоти, виділеної у термохімічному рівнянні.

Приклад. Розрахувати зміни енергії Гіббса (ΔG°_{298}) в процесі такої реакції: $\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$, використовуючи довідкові дані термодинамічних параметрів (енергії Гіббса) утворення речовин з додатка 1. Чи можливий мимовільний перебіг цієї хімічної реакції за стандартних умов?

Розв'язування

За стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$) енергію Гіббса ΔG°_{298} можна розрахувати як різницю між сумарними значеннями цього показника, що відображає утворення продуктів реакції, і того, що стосується утворення вихідних речовин. За довідковими даними маємо такі значення енергії Гіббса:

$$\Delta G^\circ_{298}(\text{NaOH}, \text{т}) = -381,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{O}) = -378 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{р}) = -237 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 2\Delta G^{\circ}_{298}(\text{NaOH},\text{т}) - [\Delta G^{\circ}_{298}(\text{Na}_2\text{O},\text{т}) + \Delta G^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O},\text{р})] = 2 \cdot (-381,1) - [-378 + (-237)] = -147,2 \text{ кДж.}$$

Величина ΔG°_{298} виявилась від'ємною, тому мимовільний перебіг реакції можливий. Відповідь: $\Delta G^{\circ}_{298} = -147,2$ кДж; можливість мимовільної реакції.

Контрольні питання

1. Назвіть види дефектів, що зустрічаються в кристалах.
2. Які фактори є чинниками утворення дефектів у кристалах?
3. Опишіть види точкових дефектів, які зустрічаються у кристалах.
4. Який механізм має місце при утворенні вакансій Шотткі?
5. Чим відрізняється механізм утворення вакансій Френкеля?
6. Охарактеризуйте поняття стехіометричних дефектів у ковалентних кристалах.
7. Які особливості процесу утворення вакансій в кристалах з іонним зв'язком?
8. Яким чином дефекти впливають на властивості твердих тіл?
9. Чи впливає фактор температури на кількість точкових вакансій обох типів?
10. Назвіть види дефектів, для яких характерною є дифузія атому до вакансії або рекомбінація.

4. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА І ТЕХНОЛОГІЯ ЙОГО ФОРМУВАННЯ»

Результати засвоєння студентом матеріалу визначають після виконання лабораторних робіт за рівнем сформованості його компетентностей, згідно зі схемою додатка до диплома європейського зразка (табл. 4).

Таблиця 4 – Шкала оцінювання результатів

Рівень досягнень / Marks, %	Оцінка / Grade
Національна диференційована шкала	
90 – 100	Відмінно / Excellent
74 – 89	Добре / Good
60 – 73	Задовільно / Satisfactory
1 – 59	Незадовільно / Fail

Рівні сформованості компетентностей

Відмінно виставляється, якщо при відповіді на питання студент виявив знання та вміння для виконання повного обсягу завдань, передбачених лабораторною роботою, а також знання матеріалу означеної теми на рівні його творчого використання.

Добре виставляється, якщо при відповіді на питання студент виявив знання та вміння для виконання завдань, передбачених лабораторною роботою, на рівні аналогічного відтворення.

Задовільно виставляється, якщо при відповіді на питання студент виявив знання та вміння для виконання завдань, передбачених лабораторною роботою, на рівні репродуктивного відтворення.

Незадовільно виставляється, якщо при відповіді на питання студент виявив серйозні пробіли в знаннях основного матеріалу, допустив принципові помилки при виконанні лабораторної роботи на рівні, нижчому від репродуктивного відтворення.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пінчук С.І. Хімія твердого тіла (короткий курс) : підручник / С.І. Пінчук, О.Е. Чигиринець. – Київ : Видавничий дім АртЕк, 2018. – 124 с.
2. Воробьева Т.Н. Химия твердого тела : учебник / Т.Н. Воробьева, А.И. Кулак, Т.В. Свиридова. – Минск : Белор. гос. ун-т, 2011. – 320 с.
3. Сильман Г.И. Материаловедение : учеб. пос. / Г.И. Сильман. – Москва : Академия, 2008. – 336 с.
4. Пахолук А.П. Основы материаловедства і конструкційні матеріали : посібник / А.П. Пахолук, О.А. Пахолук. – Львів : Світ, 2005. – 172 с.
5. Лахтин, Ю.М. Материаловедение : учеб. для вузов. – изд. 5-е. стереотип. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – Москва : Альянс, 2009. – 527 с.
6. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия / В.В. Белик, К.И. Киенская. – Москва : Академия, 2007. – 288 с.
7. Касаткина И.В. Физическая химия / И.В. Касаткина. – Москва : РИОР, 2007. – 250 с.
8. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскина. – Москва : Высш. шк., 2007. – 320 с.
9. Асабина Е.А. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов : метод пос. [Электронный ресурс] / Е.А. Асабина. – Нижний Новгород : Нижегородский гос. ун-т, 2012. – 65 с.
10. Хімічні джерела струму. Методичні рекомендації до виконання індивідуальних завдань з хімії (розділ «Електрохімія») студентами напряму підготовки 6.070106 Автомобільний транспорт / О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. – Дніпропетровськ : НГУ, 2014. – 33 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Термохімічні стандартні параметри речовин

Формула речовини (її стан)	ΔH°_{298} , кДж/моль·К	ΔS°_{298} , кДж/моль·К	ΔG°_{298} , кДж/моль
H ₂ O (р*)	-285,84	69,96	-237
Na ₂ O (к*)	-416,00	75,50	-328
NaOH (к)	-427,80	64,16	-381,1
BaO (к)	-548,0	72,0	-520,0
CaO (к)	-635,10	39,7	-603,5
Ca(OH) ₂	-985,0	83,4	-897,1
CaC ₂ (к)	-60,0	70,0	-65,0
CaCl ₂ (к)	-795,9	108,4	-749,4
Fe (к)	0	27,15	0
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,0	86,96	-740,0
MgO (к)	-601,24	26,94	-569,3
MnCO ₃ (к)	-881,66	109,54	-811,4
C, алмаз (к)	1,83	2,37	2,83
C, графіт (к)	0	5,74	0

Примітка: р – рідкий; к – кристалічний (твердий)

Додаток 2

Величина поверхневого натягу води за різних температур

T, °C	σ , Н/м	T, °C	σ , Н/м	T, °C	σ , Н/м
11	74,07	16	73,34	21	72,60
12	73,92	17	73,20	22	72,44
13	73,78	18	73,05	23	72,28
14	73,64	19	72,89	24	72,12
15	73,48	20	72,75	25	71,96

Фізичні властивості речовин

Речовини	Щільність, кг/м ²	Питома теплоємність, Дж/кг·К	Температура плавлення, °С	Питома теплота плавлення, кДж/кг·
<i>Тверді тіла</i>				
Алюміній	2700	880	660	380
Залізо	7900	460	1535	270
Золото	19300	134	1063	66,5
Срібло	10500	210	960	87
Мідь	8900	380	1083	180
Нікол	8900	460	1452	244–306
Цинк	7130	400	420	102
Олово	7300	230	232	59
Льод	900	2100	0	330
Свинець	11300	130	327	25
Сталь	7800	460	1400	82
Чавун (сірий)	7400	550	1150	96
Скло	2500	830	–	–
<i>Рідини</i>				
	Густина, кг/м ²	Питома теплоємність, Дж/кг·К	Температура кипіння, °С	Питома теплота пароутворення, кДж/кг·
Вода прісна	1000	4200	100	2300
Вода морська	1030	–	–	–
Бензин	700	2100	40	–
Гас	800	2100	–	–
Нафта	800	–	–	–
Ртуть	13600	120	357	290
Спирт	790	2400	78	850
Машинне масло	900	2100	316	–

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ.....	4
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА.....	5
3. ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ.....	11
Лабораторна робота № 1. Тема: Дослідження форми твердофазних кристалів на основі мікроскопічного аналізу.....	11
Лабораторна робота № 2. Тема: Вивчення різних видів кристалохімічної структури твердих речовин	15
Лабораторна робота № 3. Тема: Дослідження особливостей твердофазних хімічних реакцій.....	19
Лабораторна № 4. Тема: Вивчення особливостей адсорбції на поверхні твердих тіл.....	23
Лабораторна робота № 5. Тема: Фізико-хімічна основа розчинення твердофазних солей.....	32
Лабораторна робота № 6. Тема: Вивчення дефектів кристалічної ґратки твердих речовин.....	39
4. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ.....	44
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	45
ДОДАТКИ.....	46

Светкіна Олена Юріївна
Лисицька Світлана Майорівна

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
І ТЕХНОЛОГІЯ ЙОГО ФОРМУВАННЯ

Методичні рекомендації
до виконання лабораторних робіт з дисципліни
студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Редактор О.Н. Ільченко

Підп. до друку 30.05.2019. Формат 30 x 42/4.
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 2,7.
Обл.-вид. арк. 3,3. Тираж 20 пр. Зам.

НТУ «Дніпровська політехніка»
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.