

Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО ДОРОЖНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Д. Б. Глушкова, В. Ю. Байдала

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Навчальний посібник

Харків

ХНАДУ 2024

УДК 541.1

П 32

Рекомендовано до друку Вченою радою Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (протокол № 70/24 від «08» листопада 2024 року)

Глушкова Д. Б., Байдала В. Ю. Хімія твердого тіла : навч. посіб. Харків : ХНАДУ, 2024. 147 с.

Рецензенти:

Субботіна Валерія Валеріївна, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Волчук Володимир Миколайович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів Навчально-наукового інституту «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури».

Богатов Олег Ігорович, кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри метрології та безпеки життєдіяльності Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.

ВСТУП

Хімія твердого тіла формує наукові уявлення про природу хімічного зв'язку в твердих тілах, електронну будову та її взаємозв'язок з фізико-хімічними властивостями твердих тіл; знайомить з методами дослідження твердих тіл, термодинамікою та кінетикою фазових перетворень. При розробці, виробництві і модифікації конструкційних та інших матеріалів спеціалістам доводиться зустрічатися з різноманітними хімічними реакціями і складними фізико-хімічними процесами.

Більшість об'єктів вивчають на декількох рівнях – окрім кристалічної або молекулярної структури досліджують електронну і магнітну, структуру дефектів кристалічної будови, розподіл мікродомішок, структуру меж розділу в полікристалічних речовинах, наноструктуру, а також вплив всіх перерахованих рівнів на властивості речовини. Речовини того ж самого хімічного складу, які перебувають у твердому агрегатному вигляді, можуть мати різні властивості. Наприклад, алмаз, графіт, графен та фулерен являються різними кристалічними формами вуглецю та характеризуються різною симетрією оточення атомів, викликану різними фазовими станами речовини, природою електронних зв'язків та симетрією електронних оболонок атомів. Знання фізики та хімії твердого тіла необхідне для плідної творчої діяльності майбутнього інженера-матеріалознавця.

Даний посібник є складовою частиною дисципліни «Хімія твердого тіла» – одного із провідних навчальних курсів магістрів напряму «Матеріалознавство». У посібнику поєднано виклад основних теоретичних питань та методику практичних робіт, що полегшує студентам підготовку до аудиторних занять та самостійну роботу за окремими темами.

Для кожної теми практичної роботи наведено теоретичні відомості; докладний опис методики виконання експерименту й обчислень, питання для самоперевірки.

ТЕМА 1

СИМЕТРІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

1.1 СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІВ

У кристалічних твердих тілах частинки (атоми, молекули, іони), що їх утворюють, розташовані регулярно в тривимірному просторі. У монокристалах ця регулярність поширюється на увесь об'єм твердого тіла, в полікристалічних зразках є регулярні ділянки – зерна, розміри яких значно перевищують відстані між мікрочастками. На межах між цими ділянками орієнтація регулярної структури різко змінюється.

Відмінність геометричних форм кристалів тих чи інших речовин пов'язана з особливостями симетрії їх кристалічних ґраток. Найважливіші елементи симетрії – осі площини та центр симетрії.

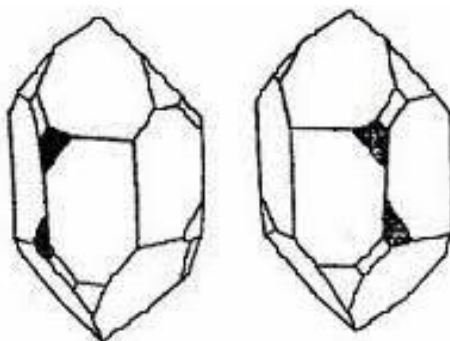


Рисунок 1.1

Регулярне розташування мікрочастинок, що утворюють кристал, зображують у вигляді кристалічної ґратки, що є сіткою з регулярно повторюваними в просторі точками, які називаються вузлами ґратки. У вузлах розташовані центри частинок (далі атомів), що формують цей кристал.

Якщо при повороті на певний кут навколо уявної осі кристалічна ґратка поєднується сама з собою, то це свідчить про наявність в кристалі осі симетрії. Вісь симетрії n -го порядку – уявна пряма, в результаті повороту навколо якої на деякий кут $\alpha = 3600/n$ відбувається поєднання усіх частин кристала з первинним положенням. Якщо кристалічне тверде тіло має декілька осей

симетрії, то та з них, у якої n максимальне, називається головною віссю симетрії.

Відсутність у кристалів осей симетрії п'ятого, сьомого та більш високих порядків є наслідком вимоги повного (тобто без порожнеч) заповнення вузлів кристала.

Якщо розглядати площину, перпендикулярну можливим осям симетрії, то вона може бути повністю заповнена квадратами (поворот навколо осі на 90°), рівносторонніми трикутниками (поворот на 120°), паралелограмами (поворот на 180°), шестикутниками (поворот на 60°). Поворот на 360° дає для будь-якої фігури її первинне положення. Повороти на будь-які інші кути не дають повного заповнення простору. Подібна цьому симетрія проявляється в квазікристалах, якими є тверді металічні сплави, а також інші тіла з дальнім порядком, дифракційні піки яких розташовані з некристалографічною симетрією.

Якщо в кристалі можна провести одну або декілька площин таким чином, що одна частина кристалічної ґратки буде дзеркальним відображенням іншої, то в кристалі є площини симетрії.

Операцію відображення позначають δ . Іноді δ позначають нижнім індексом, що вказує положення площини по відношенню до головної осі: δ_h – для горизонтальної (horizontal) і δ_v – для вертикальної (vertical) площини.

Якщо відбивальна площина проходить через діагональну вісь, то її позначають δ_d (diagonal). Усі перераховані площини показані як приклад для головної осі C_4 на рис. 1.2.

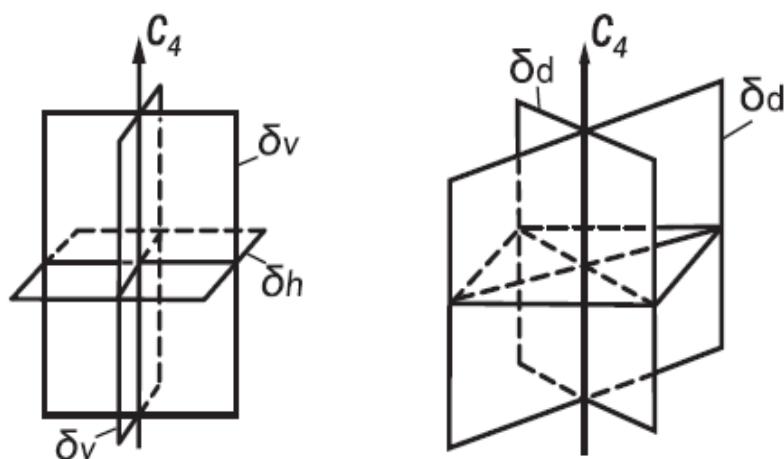


Рисунок 1.2

Центр симетрії – точка всередині тіла, в якій перетинаються та діляться навпіл усі прямі лінії, що сполучають точки на протилежних поверхнях, які обмежують тіло. Проста фігура, що має центр симетрії (точка O), показана на рис. 1.3. Відрізки OA_1 і OA_2 рівні при будь-якому положенні прямої A_1OA_2 .

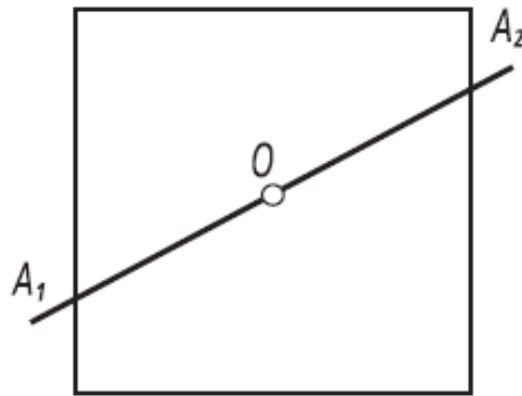


Рисунок 1.3 – Фігура, що має центр симетрії

Основні властивості кристалічної структури та просторової ґратки, що її характеризує, є нескінченною періодичністю: будь-які два вузли ґратки можна поєднати один з одним за допомогою трансляції, тобто паралельного перенесення на деяку певну відстань, яка називається періодом трансляції.

Поєднання трансляцій з площинами й осями симетрії позначають як гвинтові осі симетрії.

Гвинтовою віссю симетрії називається сукупність осі симетрії та паралельного їй перенесення, діючих спільно. Гвинтові осі можуть бути другого, третього, четвертого та шостого порядку. Порядок осі дорівнює $360/\alpha$, де α – мінімальний кут повороту в операції симетрії. Розрізняють праві та ліві гвинтові осі. У разі правої гвинтової осі переміщення уздовж осі пов'язане з обертанням за годинниковою стрілкою, а у разі лівої – проти годинникової стрілки.

Таким чином, кристалічні тверді тіла мають одночасно багато елементів симетрії. У 1890 р. Є. С. Федоров провів розрахунок усіх можливих комбінацій елементів симетрії кристалічних ґраток і встановив, що число стійких поєднань дорівнює 230.

На його думку, цією цифрою вичерпно характеризувалося усе різноманіття можливих кристалічних структур. Проте, відкриття квазікристалів спростувало правомірність цих уявлень.

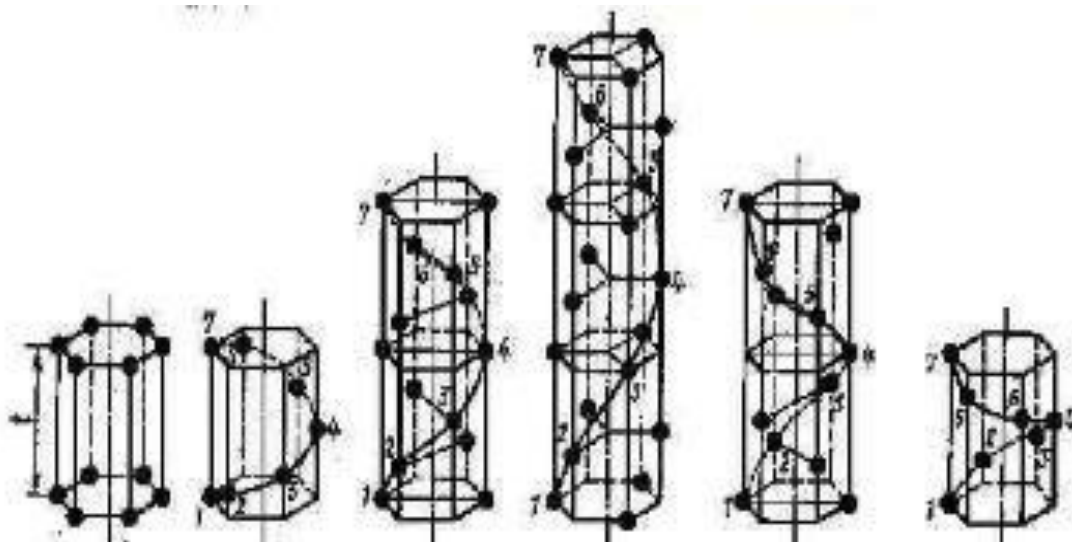


Рисунок 1.4

1.2 ТИПИ ЕЛЕМЕНТАРНИХ КОМІРОК

При з'ясуванні просторової структури кристала подумки виділяють просту структурну одиницю – елементарну комірку. Найважливішими параметрами кристала є форма та розміри елементарної комірки.

Довжини сторін елементарної комірки визначають як рівноважні відстані в напрямку характеристичних осей між центрами частинок, що займають сусідні вузли ґратки, та називають постійними або параметрами ґратки.

Елементарні комірки кристалів будуються на трьох векторах a , b , c , які також називаються трансляціями. Для повного опису просторової ґратки як геометричного тривимірного тіла необхідно задати співвідношення a , b , c і кути α , β , γ між відповідними сторонами елементарної комірки. Залежно від співвідношення між довжинами трансляцій a , b , c і кутами між ними α , β , γ виділяють сім кристалічних систем або шість сингоній.

Розбиття на кристалічні системи виконується залежно від набору елементів симетрії, що описують кристал. А сингонії – це підрозділ кристалів за ознакою форми їх елементарної комірки. Так, оскільки тригональна та гексагональна кристалічні системи мають однакову за формою елементарну комірку, то їх відносять до

однієї, а саме – гексагональної сингонії. Проте, в спеціальній літературі часто використовують поняття сингонія та кристалічна система як синоніми.

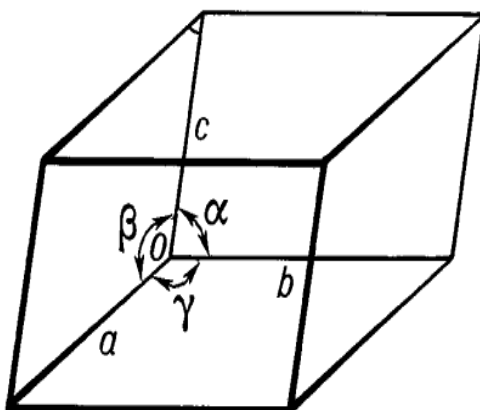


Рисунок 1.5

Виходячи з ідеї про періодичне розташування центрів тяжіння сферичних матеріальних частинок в кристалічній речовині, О. Браве в 1848 р. описав усе різноманіття відомих йому кристалічних структур за допомогою 14 типів ґраток, що відрізняються за формами елементарних комірок і підрозділяються на кристалічні системи або сингонії. Ці ґратки були названі ґратками Браве.

Для вибору комірки Браве використовують три умови: 1 сингонія вибраного паралелепіпеда повторюваності повинна відповідати сингонії усієї ґратки; 1 елементарна комірка повинна містити максимально можливе число прямих кутів і рівних сторін; 1 елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

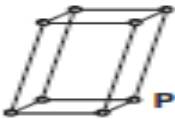
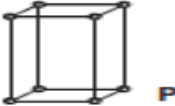
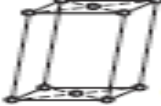
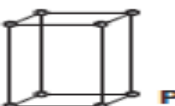


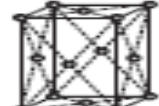
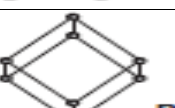
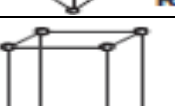
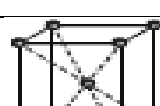
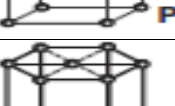


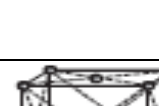
Типи ґраток Браве та їх символи характеризують дані табл. 1.1. У найпростішому випадку атоми займають позиції у вершинах обраного паралелепіпеда. Це так звані вузлові атоми. Якщо елементарна комірка містить тільки такі атоми, вона називається примітивною.

В інших комірках атоми окрім вершин можуть розташовуватися в об'ємі паралелепіпеда або на його гранях. Такі комірки відносять до складних.

У найнижчу категорію (усі трансляції не дорівнюють один одному) входять: 1 триклінна ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$); 1 моноклінна ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$); ромбічна або орторомбічна ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). У середню категорію (дві трансляції з трьох рівні між

собою) входять: 1 тетрагональна ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); 1 тригональна ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$); 1 гексагональна ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$). У вищу категорію (усі трансляції рівні між собою) входить 1 кубічна ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Таблиця 1.1

Сингонія	Тип ґратки, символ			
	примітивна	базоцентрована	об'ємноцентрована	гранецентрована
Триклінна				
Моноклінна				
Ромбічна				
Тригональна (ромбоедрична)				
Тетрагональна				
Гексагональна				
Кубічна				

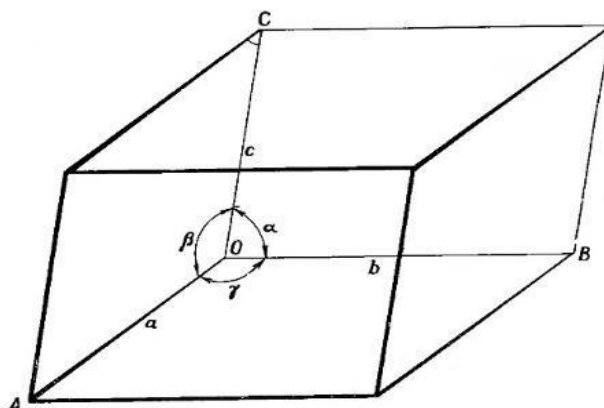


Рисунок 1.6

1.3 СИМЕТРИЯ В КВАЗИКРИСТАЛАХ

Квазикристалли – це тверді тіла, що характеризуються наявністю дальнього порядку, але симетрією, забороненою в класичній кристалографії. Квазикристаллами є тверді металічні сплави, а також інші тіла з дальнім порядком, дифракційні піки яких розташовані з некристалографічною симетрією.

У 1984 р. Д. Шехтман представив електронну дифрактограму металічної фази з дальнім орієнтаційним порядком, але без трансляційної симетрії у швидко загартованому сплаві Al_6Mn . Цей сплав назвали шехтманітом. В подальшому подібні структури почали називати квазикристалічними.

До теперішнього часу відомі сотні квазикристалічних систем на основі Mn, Cu, Cd, Ni, Ti, та інших елементів. Однією з найбільш популярних і широко досліджуваних систем, в яких спостерігається утворення квазикристалічних структур, є композиції, де домінує алюміній, саме – сплави Al-M, де M – перехідні метали Ni, Co, Fe, Cu.

На відміну від симетрії кристалічних ґраток періодично впорядкованих кристалів, в основі якої лежить можливість трансляції елементарних комірок на основні вектори, що дозволяє заповнити без зазорів усі простори, у квазикристалів немає трансляційної симетрії. Трансляційна симетрія класичних кристалів накладає обмеження на можливі порядки їх обертальної симетрії, забороняючи повороти навколо осей симетрії 5-го і будь-якого порядку, вищого за 6-й. А квазикристалли можуть мати осі симетрії тих порядків, які заборонені в класичній кристалографії некристалографічною симетрією.

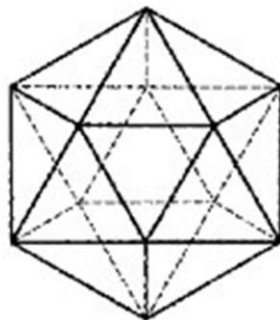


Рисунок 1.7

Для багатьох квазікристалів характерна ікосаедрична симетрія. Ікосаедр – це правильний опуклий багатогранник. Кожна з 20-ти граней – рівносторонній трикутник, число ребер – 30, а число вершин – 12.

Питання для самоконтролю

1. Поясніть поняття кристалічної ґратки.
2. Що таке головна вісь симетрії та площина симетрії кристала?
3. Опишіть особливості гвинтової симетрії, праву та ліву гвинтові осі.
4. Опишіть типи ґраток Браве.
5. В чому полягає відмінність будови примітивної та складної комірки кристалів?
6. Назвіть відмінні особливості трьох категорій кристалічних систем.
7. Опишіть характерні риси симетрії у квазікристалах, особливості ікосаедричної симетрії квазікристалів.

ТЕМА 2

ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ

Фізико-хімічні та багато інших властивостей твердих тіл визначають типом хімічного зв'язку між частинками, що їх утворюють. Відповідно до типу хімічного зв'язку розрізняють молекулярні, металічні, ковалентні, іонні та змішані кристали.

Структурними одиницями молекулярних кристалів слугують молекули, пов'язані одна з одною електростатичними силами Ван-дер-Ваальса.

Типові приклади таких кристалів – тверді метан CH_4 , вуглекислий газ CO_2 , благородні гази аргон Ar , неон Ne та інші.

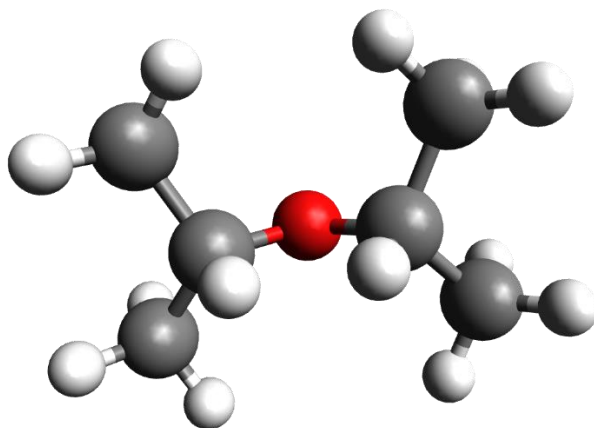


Рисунок 2.1

Основним видом сил Ван-дер-Ваальса, що обумовлюють молекулярний зв'язок, є дисперсійні сили, які проявляються в миттєвому наведенні дипольних електричних моментів в атомах від електричного поля дипольних моментів сусідніх атомів, в яких вони утворюються за рахунок змін миттєвих положень електронів.

Енергія зв'язку в молекулярних кристалах складає 0,08-0,11 еВ. Особливий різновид молекулярного зв'язку – водневий зв'язок – сильніший і складає 0,2-0,68 еВ.

За певних умов атом гідрогену може бути пов'язаний досить міцно з двома іншими атомами. Маючи лише одну стабільну орбіталь, атом гідрогену здатний утворювати тільки один ковалентний зв'язок, але також один водневий зв'язок.

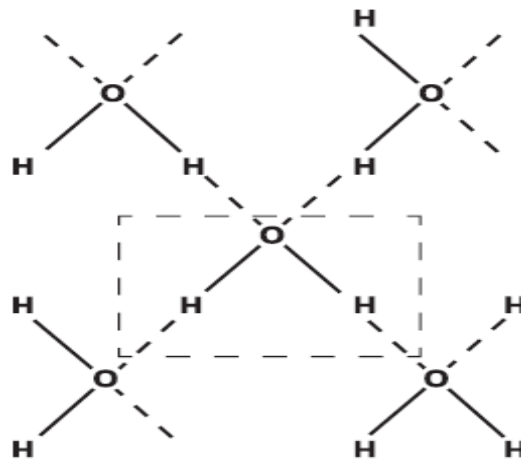


Рисунок 2.2

Наприклад, в кристалі льоду кожна молекула води тетраедрично пов'язана водневими зв'язками з чотирма найближчими молекулами. Водневий зв'язок довший за ковалентний, тому структура льоду не щільна. Утворювані молекулами водневі зв'язки обумовлюють існування максимуму густини води (при 3,980 С), розширення при замерзанні та інші властивості води.

Металічні кристали. 98 відомих хімічних елементів в твердому стані проявляють металічні властивості. До них відносяться усі *s*-елементи, окрім гідрогену та гелію, усі *d*- і *f*- елементи і частина *p*-елементів:

- 6 в групі лужних металів;
- 6 в групі лужноземельних металів;
- 38 в групі перехідних металів;
- 11 в групі легких металів;
- 7 в групі напівметалів;
- 14 в групі лантаноїди + лантан;
- 14 в групі актиноїди + актиній;
- поза певними групами берилій і магній.

Металічні властивості також мають численні сплави вказаних елементів, у тому числі більшість відомих квазікристалів. В усіх вузлах кристалічної ґратки металічних кристалів розташовані позитивні іони металу. Між ними рухаються валентні електрони, відщеплені від зовнішніх електронних оболонок атомів (званих валентними оболонками) при утворенні іонів.

Електрони грають роль цементу, утримуючи разом позитивні іони. Одночасно електрони утримуються іонами в межах кристалічної ґратки і не можуть її покинути. В металах ознаками хімічного зв'язку є нелокалізованість, ненасичуваність, неспрямованість. Енергія металічного зв'язку 1,08-4,35 еВ.

Густина більшості металів значна, що свідчить про дуже щільну структуру металічних кристалів. Високі ковкість і в'язкість вказують на відсутність жорсткості в металічній структурі.

Типові металічні властивості проявляють елементи, що мають невелике число валентних електронів, і, навпаки, велику кількість незаповнених орбіталей на зовнішньому квантовому шарі атомів. При кристалізації атоми речовини упаковуються з максимально можливою щільністю так, щоб їх незаповнені орбіталі виявилися якомога більш повно заселеними невеликим числом наявних валентних електронів сусідніх атомів.

Ковалентні кристали. Структурними одиницями в кристалічних ґратках цього типу є атоми одного або різних елементів, зв'язок між якими носить ковалентний характер і здійснюється по усіх трьох характеристичних осях.

Ковалентний зв'язок характеризується локалізованістю, спрямованістю, насичуваністю. Ковалентні кристали порівняно нечисленні. Приклади кристалів цього типу: алмаз, кремній, германій, сіре олово, кристали складних речовин – кварц, кремній карбід, цинк сульфід, алюміній нітрид. Сила ковалентного зв'язку висока 1,5-12,5 еВ.

Іонні кристали. Домінуючим механізмом утворення хімічних зв'язків в іонних кристалах є електростатична кулонівська взаємодія – притягання між різнойменними іонами та відштовхування однойменних іонів. Кристалічні ґратки іонних кристалів складаються з іонів, що по чергово заряджені позитивно та негативно, та між якими діють електростатичні сили тяжіння.

Правильно розглядати увесь іонний кристал як одну гігантську молекулу, в якій кожен іон відчуває значний вплив з боку усіх інших іонів. Іонні кристали утворюються при взаємодії атомів, що мають велику різницю електронегативності.

Ідеально іонних сполук практично не існує. У багатьох іонних кристалах разом з електростатичними силами зв'язку діють також ковалентні сили та сили Ван-дер-Ваальса.

Внеском останніх можна нехтувати, проте наявність ковалентності в іонному кристалі викликає певні відхилення в його фізико-хімічних властивостях, не пояснених електростатичною моделлю.

Найменший вплив ковалентності відмічений у галогенідів лужних металів.

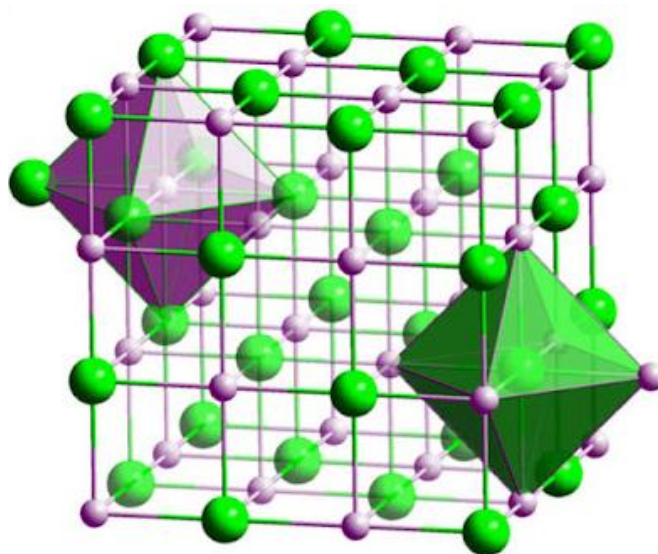


Рисунок 2.3

Прикладами кристалів, в яких переважає іонний тип зв'язку, є NaCl, CaF₂, KF та ін. Однак, навіть в галогенідах лужних металів ступінь іонності зв'язку становить 70-90%. У більшості реальних сполук зв'язки є іонно-ковалентними.

До складу іонних сполук можуть входити також складні іони, наприклад, NO³⁻ и SO₄²⁻. В речовинах іонної природи з багатоатомними іонами геометрична форма іонів викликає спотворення просторової структури кристала.

На рис. 2.4 показані структури іонних кристалів NaCl і CaCO₃, співставлення яких дозволяє оцінити міру спотворення структури кристала, викликану тригональною симетрією карбонатуна.

Іонний зв'язок є дуже міцним. Енергія зв'язку 7,8-10,5 еВ.

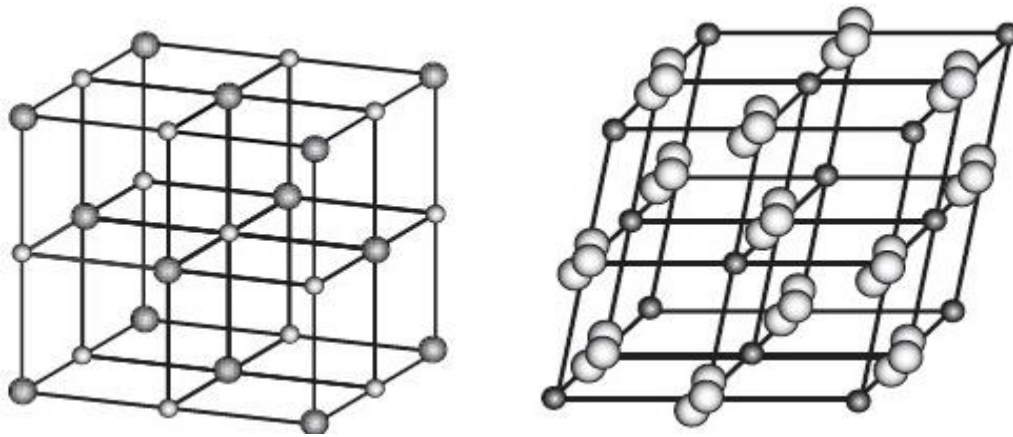


Рисунок 2.4 – Структури іонних кристалів NaCl і CaCO₃

Зв'язок в реальних кристалах ніколи повністю не відповідає одному з описаних типів. У іонному зв'язку завжди є присутнім елемент ковалентного зв'язку, а в складних речовинах зв'язок між різними атомами може бути різного типу. Так, в молекулярних кристалах типу H₂O, HCl разом з силами Ван-дер-Ваальса діють водневі сили.

У структурі графіту атоми карбону зв'язані один з одним ковалентними зв'язками так, що вони утворюють плоскі двовимірні шари. А зв'язок між двовимірними шарами графіту здійснюється за рахунок слабких сил Ван-дер-Ваальса. Таким чином, графіт є молекулярним кристалом в одному напрямі та ковалентним – в іншому напрямі.

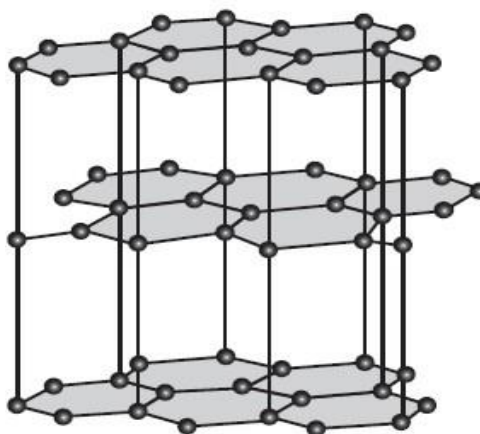


Рисунок 2.5

Відстань між шарами графіту досить велика, тому між ними можуть проникати інші атоми або молекули. При цьому

утворюються сполуки, звані сполуками проникнення, шаруватими сполуками або клатратами. Прикладами таких сполук є фториди графіту, в яких атоми флуору впроваджені між шарами ґратки графіту.

Кристалічні структури, в яких між усіма атомами діють переважно сили одного типу, називаються гомодесмічними, а в яких діють різні за типом зв'язки – гетеродесмічними.

Гомодесмічні структури – координаційні, в них атоми розподіляються по усьому кристалічному простору рівномірно. Прикладом координаційних структур можуть слугувати структури NaCl – з іонним зв'язком, алмазу – з ковалентним зв'язком, кристалів благородно газових елементів – з Ван-дер-Ваальсівським зв'язком, структура Cu, Mg, Fe – з металічним зв'язком.

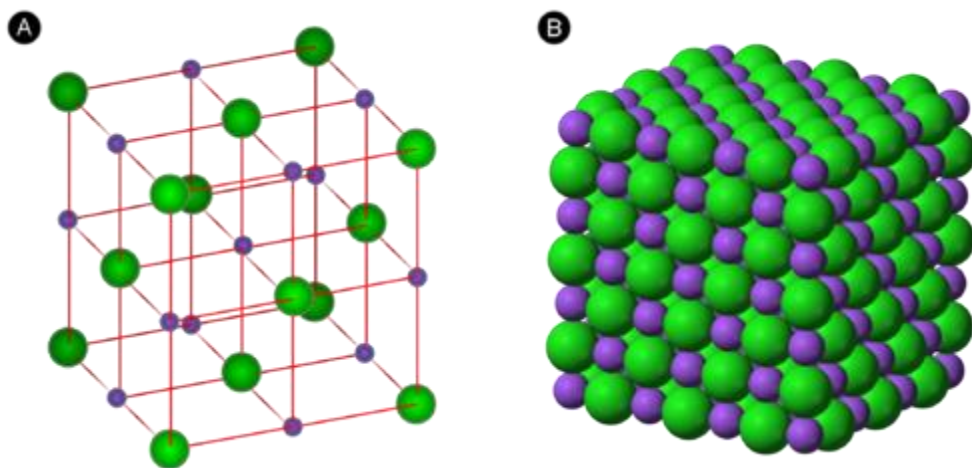


Рисунок 2.6

Типи гетеродесмічних структур – острівні, ланцюжкові, шаруваті.

Острівні структури складаються з окремих кінцевих угруповань (часто молекул), усередині яких реалізується один тип зв'язку, а між ними – інший. Наприклад, в кальциті CaCO_3 усередині карбонатної групи CO_3^{2-} зв'язок ковалентний, а між аніоном CO_3^{2-} і катіоном Ca^{2+} зв'язок, в основному, іонний.

Приклад ланцюжкової структури – структура селену, де між атомами Se, вбудованими в ланцюги, реалізується ковалентний зв'язок. Кристалічна структура графіту атомами різних ланцюжків – зв'язки, близькі до Ван-дер-Ваальсових.

Структура графіту шарувата, де ковалентні зв'язки (з домішкою металічного зв'язку) реалізовані усередині шару, а Ван-дер-Ваальсові – між шарами.

Аморфні тіла, зокрема, в склоподібному стані (стекла) є твердотільною системою атомів та атомних груп переважно з ковалентним зв'язком між ними.

Питання для самоконтролю

1. Перерахуйте та поясніть типи хімічного зв'язку в твердих тілах.
2. В чому особливості будови ковалентних кристалів? Наведіть приклади.
3. В чому особливість будови металічних кристалів?
4. Чим відрізняються ковалентні кристали від іонних?
5. Поясніть, чим викликане спотворення структури деяких іонних кристалів.
6. Наведіть приклади кристалів зі змішаними хімічними зв'язками. Яким чином це впливає на структуру кристала?
7. В чому різниця між гомодесмічними та гетеродесмічними кристалічними структурами?
8. Опишіть різновиди молекулярного зв'язку.

ТЕМА 3 ЕЛЕМЕНТИ КРИСТАЛОХІМІЇ

3.1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Кристалохімія вивчає зв'язок між хімічним складом кристалічних твердих тіл та їх будовою, просторове розташування та хімічний зв'язок мікрочасток в кристалах, залежність властивостей кристалічних тіл різного хімічного складу від їх будови.

Кристалохімія, як і кристалографія, розглядає ідеальні моделі, що не відображують наявності структурних дефектів, домішок та інших структурних особливостей реальних твердих тіл.

При традиційному описі структури кристалів з використанням поняття елементарної комірки враховується тип і розміри елементарної комірки, розташування в ній атомів, а також те, що атоми, які утворюють комірку, належать їй тільки на певну частину, як показано на рис. 3.1.

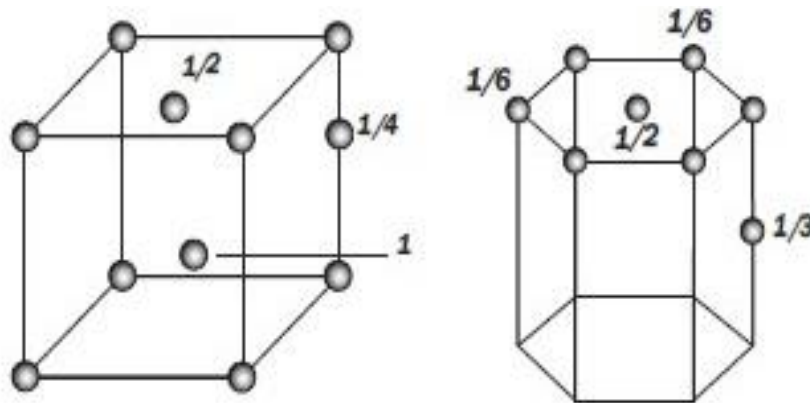



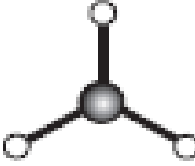
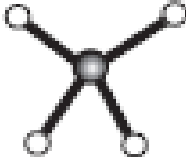
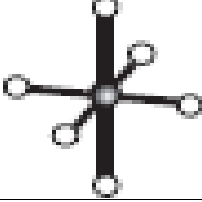
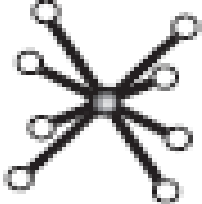
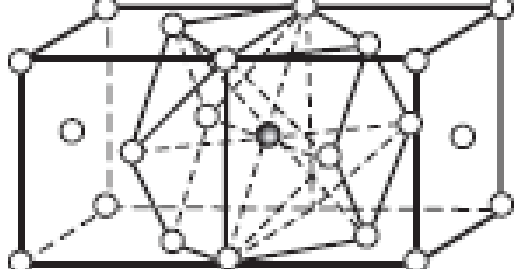
Рисунок 3.1

Не завжди інформації про елементарну комірку та координати частинок, що утворюють кристал, буває достатньо для уявлення про просторову структуру твердого тіла. В зв'язку з цим виділяють велику за об'ємом область кристала, тобто включають в розгляд деяке число елементарних комірок та аналізують розташування атомів один відносно одного, їх координаційні числа, міжатомні відстані, типи зв'язку і т.п. Такий підхід дозволяє порівнювати різні структурні типи кристалічних тіл.

Координаційним числом (КЧ) даного атома (іона) називається число навколишніх найближчих однотипних атомів (іонів) в кристалічній ґратці.

Якщо центри найближчих атомів з'єднати прямими лініями, то виходить координаційний багатогранник (КБ). Атом або іон, для якого робиться розрахунок координаційного числа, знаходиться в центрі координаційного багатогранника. Зрозуміло, що координаційний багатогранник ніяк не пов'язаний із зовнішньою формою кристала та не відповідає їй.

Таблиця 3.1

Тип	Зображення	КЧ
Гантель		2
Трикутник		3
Тетраедр		4
Октаедр		6
Гексаедр (куб)		8
Кубооктаедр		12

Кожному координаційному числу відповідає свій координаційний багатогранник, як показано в табл. 3.1. Кристали багатьох речовин мають схожу просторову структуру. Якщо при цьому їх хімічна природа також подібна, то такі речовини називають ізоморфними. Якщо це речовини різної хімічної природи, їх називають ізоструктурними.

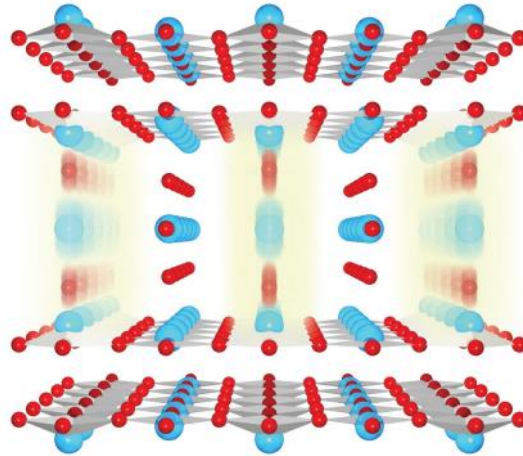


Рисунок 3.2

Деяким металам притаманний поліморфізм, тобто властивість утворювати структури різних типів. Залізо, наприклад, залежно від температури може існувати в гранецентрованій (ГЦК) або об'ємноцентрованій (ОЦК) кубічній модифікаціях; кобальт разом з ГЦК і гексагональною модифікаціями утворює також інші форми із складнішим чергуванням шарів з щільною упаковкою.

В цьому випадку спостерігається особливий вид поліморфізму – політипізм, коли структурні відмінності окремих модифікацій (політипів) проявляються лише в одному напрямку.

3.2 СТРУКТУРИ НАЙЩІЛЬНІШОЇ УПАКОВКИ

Розміщення часток в просторових ґратках здійснюється так, щоб забезпечити максимально можливу для цього типу кристала енергію їх зв'язку, а також енергетичну однорідність кристалів в цілому.

До числа найбільш змістовних в кристалохімії відносять описи будови речовин в наближенні найщільніших упаковок частинок сферичної форми.

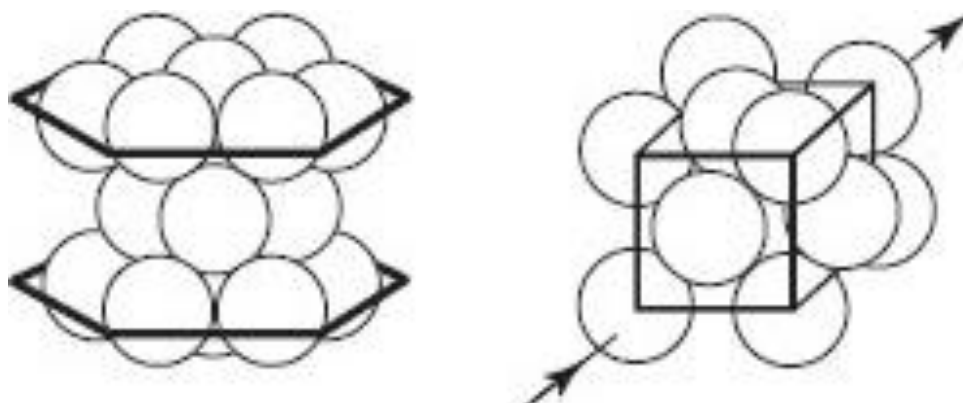


Рисунок 3.3

Для частинок сферичної форми найбільш сприятливим часто виявляється таке їх розміщення, при якому кожна сфера знаходиться в стиканні з найбільшим числом найближчих сусідів. Подібні просторові утворення називаються структурами найщільнішої упаковки.

У структурах, утворених сферичними частинками однакового розміру, найщільніша упаковка може здійснюватися у вигляді двох енергетично. Якщо частинки, що утворюють кристал, не є сферичними або мають різні розміри, то їх найбільш щільна упаковка викривляється. При цьому значення координаційного числа буде менше 12, а частина незайнятого об'єму в кристалі збільшиться.

Рівноцінні модифікації: гексагональної щільно упакованої ГЩУ та кубічної гранецентрованої ГЦК (чи те ж саме – гранецентрованої щільно упакованої). Координаційне число для кожної з цих структур дорівнює 12, а самі сфери займають 74 % об'єму кристала, що гранично можливо для структур, побудованих з куль однакового діаметру.

Подібні структури притаманні більшості металів і сплавів.

Структури іонних, ковалентних і молекулярних кристалів також можуть бути описані, виходячи з уявлень про найбільш щільну упаковку. У структурах, що не мають щільної упаковки, коефіцієнт заповнення об'єму менший за 0,74.

Таблиця 3.2

Гратка	Проста кубічна	ОЦК	ГЦК	ГЦУ	Алмазна
Координаційне число (КЧ)	6	8	12	12	4
Число атомів	1	2	4	2	8
Щільність упаковки, %	52,4	68,0	74,0	74,0	34,0

Якщо частинки, що утворюють кристал, не є сферичними або мають різні розміри, то їх найбільш щільна упаковка викривляється. При цьому значення координаційного числа буде менше 12, а частина незайнятого об'єму в кристалі збільшиться.

Щільна упаковка куль однакового розміру в шарі показана на рис. 3.4: кожна куля, наприклад А, дотикається шести інших оточуючих її куль.

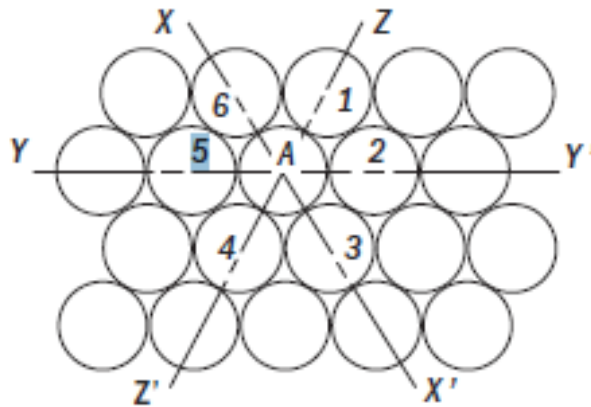


Рисунок 3.4

Шляхом регулярного повторення цього мотиву утворюються нескінченні щільно упаковані шари. У щільно упакованому шарі виділяються три напрямки щільної упаковки (XX' , YY' і ZZ'), уздовж яких розташовані ряди дотичних куль; куля А належить одночасно усім трьом рядам.

Найбільш ефективний спосіб тривимірної упаковки куль полягає в послідовному укладанні щільно упакованих шарів один на один. Назвемо ці шари А, В, С і т. д. Прості і в той же час найбільш важливі типи послідовностей при упаковці шарів – АВАВАВ та АВСАВСАВС. Вони відповідають структурам з гексагональною найбільш щільною упаковкою ГЦУ і кубічною найщільнішою упаковкою ГЦК.

Шість найближчих «сусідів» лежать в одній площині з центральною кулею. Інші шість розташовані в шарах вище і нижче цього шару – по три кулі в кожному шарі. Структури ГЦУ і ГЦК розрізняються лише відносною орієнтацією цих трійок куль найближчого оточення центральної кулі.

У металах з найщільнішою упаковкою структура усіх атомних шарів однакова, а структурні відмінності пов'язані лише зі способом накладення шарів один на один. За аналогією з чистими металами багато сплавів можна розглядати як структури з щільною упаковкою. Наприклад, сплав міді та золота кристалізується в ГЦК структурі.

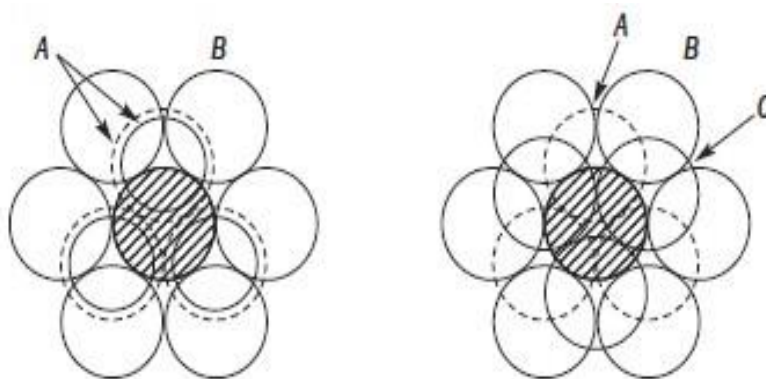


Рисунок 3.5

Іонні сполуки, на відміну від металів, структури з найщільнішою упаковкою яких побудовані з однотипних атомів, а найближчі сусіди торкаються один одного, складаються з протилежно заряджених іонів. Їх структуру можна розглядати як результат балансу електричних сил відштовхування та тяжіння.

Оскільки в такі сполуки $AACBVB$ входять як мінімум два типи іонів, то на структуру чинить вплив співвідношення іонних радіусів – катіонів r_k і аніонів r_a . Для іонних структур існує деякий інтервал значень радіусів від $(r_k^+/r_a^-)_{\min}$ до $(r_k^+/r_a^-)_{\max}$, які допускаються без зміни значень координаційних чисел (перше правило Полінга).

Іонні структури таких речовин, як $NaCl$, Al_2O_3 , Na_2O , ZnO (аніони мають більший розмір, ніж катіони), можна розглядати як такі, що утворені з шарів зі щільною упаковкою аніонів, міжвузля яких зайняті катіонами. Якщо катіони занадто великі, щоб вільно входити у відповідні міжвузля, то вони можуть увійти до структури тільки за умови розширення аніонної підґратки. В результаті аніони

не контактують один з одним. Подібні структури називають евтacticними.

У структурах з щільною упаковкою аніонів утворюються два типи міжвузель – тетраедричні та октаедричні (рис. 3.6). У тетраедричних міжвузлях три аніони, що утворюють основу тетраедра, належать одному шару з щільною упаковкою, а аніон, що утворює вершину тетраедра, відноситься до шару, що примикає до шару основи згори або знизу (рис. 3.6, а і б).

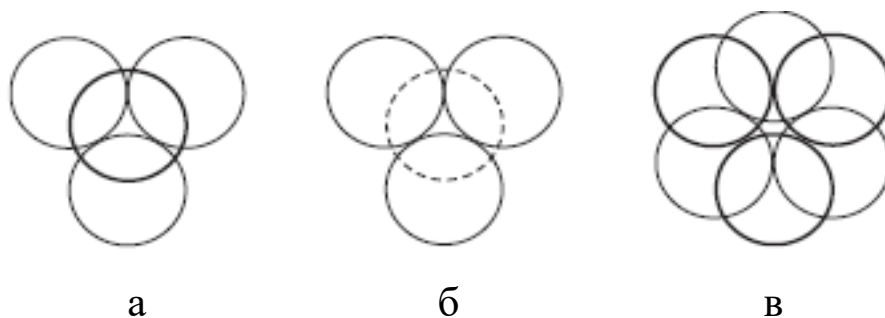


Рисунок 3.6

Залежно від цього утворюються два типи тетраедрів T^+ або T^- , звернених вершиною, відповідно, вгору або вниз. Октаедричні міжвузля (O) утворюються двома трійками іонів, що лежать в сусідніх шарах.

Деякі (нечисленні) структури можна представити як утворені шарами з щільною упаковкою катіонів, між якими знаходяться аніони. Типовий приклад таких структур – флюорит CaF_2 .

Концепція щільної упаковки поширюється та на такі структури, в яких щільно упаковані шари містять у своєму складі великі катіони й аніони, а міжвузля заповнене катіонами меншого розміру.

Повне заповнення міжвузля усіх типів в структурах з щільною упаковкою зустрічається вкрай рідко. Набагато частіше повністю або частково заповнюються міжвузля одного типу, а позиції двох інших типів залишаються порожніми.

Більшість ковалентних структур подібні структурам іонних сполук. Так, алмаз можна представити у вигляді структури, в якій половина атомів карбону утворює кубічну щільно упаковану ґратку, а друга половина займає в цій ґратці тетраедричні міжвузля T^+ .

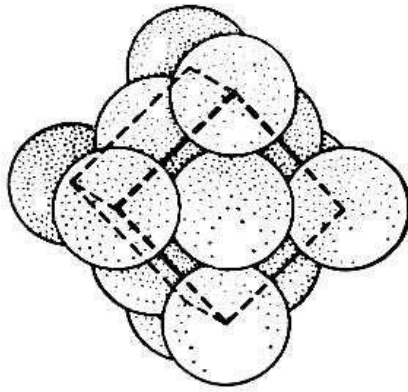


Рисунок 3.7

Багато молекулярних сполук також утворюють структури з щільною упаковкою, не дивлячись на те, що між сусідніми молекулами в них діють лише слабкі Ван-дер-Ваальсівські сили.

3.3 ОПИС СТРУКТУРНИХ ТИПІВ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ

На рис. 3.8 зображені ґратки структурних типів міді (Cu), магнію (Mg), вольфраму (W), алмазу.

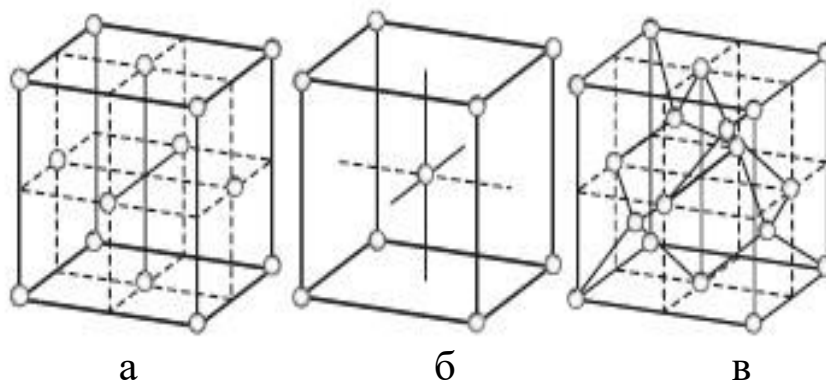


Рисунок 3.8

Структура елементарної комірки типу Cu – гранецентрована кубічна ГЦК. Таку структуру мають метали Pt, Au, Ag, Ni, Pb та ін. Структура елементарної комірки типу Mg – гексагональна щільно

упакована ГЦУ, характерна для металів Be, Zn, Cd, Ce, Ti, Ni, Cr, Co та ін.

Структура елементарної комірки типу W – об’ємноцентрована кубічна ОЦК, характерна для металів Cs, Rb, Ba, Mo, V, α -Fe, а також іонної сполуки CsCl. Структуру алмазу мають напівпровідники Ge, Si, α -Sn.

Структура міді Cu. Елементарна комірка міді (рис. 3.8, а) – це F-комірка. На елементарну комірку припадає 4 атоми. Кожен атом оточений 12 найближчими атомами, тобто координаційне число 12, координаційний багатогранник – кубооктаедр.

Структура магнію Mg. Елементарна комірка магнію – це гексагональна примітивна комірка P. Гексагональна призма складається з трьох елементарних ромбічних призм У центрі однієї розташований атом магнію, в іншій такого атома немає. Вказані призми чергуються поміж собою.

Атомів магнію, що знаходяться зверху і в основі призми, 12. Кожен з них на 1/2 належить комірці, розташованій зверху, і на 1/2 – комірці, розташованій знизу даної гексагональної призми. Гексагональна призма має бічне оточення.

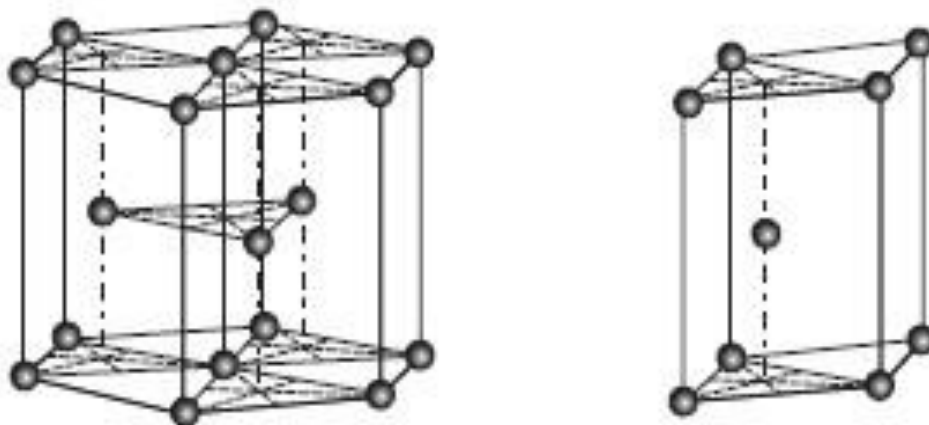


Рисунок 3.9

Кожен атом належить їй тільки на 1/3 частину, а на 2/3 – сусіднім гексагональним призмам.

Безпосередньо в даній призмі атом верхньої або нижньої основи належить тільки на $1/2 \cdot 1/3 = 1/6$ частину, тобто 12 атомів у верхній і нижній основі вносять в елементарну комірку $1/6 \cdot 12 = 2$ атоми. У центрі верхньої та нижньої основи призми розташовано два атоми,

кожен з яких належить гексагональній комірці на $1/2$ частину та вносить в гексагональну комірку $1/2 \cdot 2 = 1$ атом. Три атоми усередині комірки належать їй повністю. Таким чином, в гексагональну комірку магнію входять $2 + 1 + 3 = 6$ атомів.

Аналогічний розрахунок можна зробити і для ромбічної призми, що є складовою частиною гексагональної комірки. Оскільки гексагональна примітивна комірка утворена трьома ромбічними призмами, то на кожну з них припадає тільки два атоми магнію.

На рис. 3.10 зображено координаційне оточення центрального атома (а) і вид координаційного багатогранника (б) в ґратці магнію.

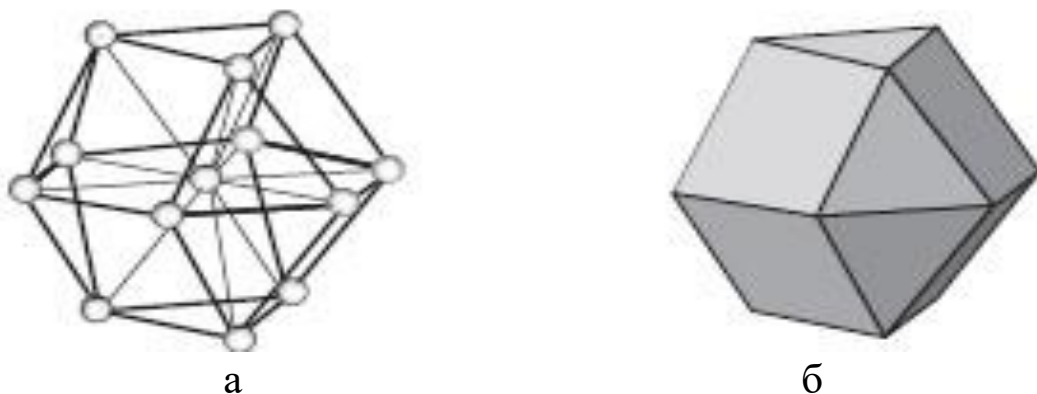


Рисунок 3.10 – Координаційне оточення центрального атома (а) і вид координаційного багатогранника (б) в ґратці магнію

Центральний атом оточений шістьма атомами в тому ж шарі, трьома в сусідньому шарі зверху та трьома в сусідньому шарі знизу, тобто координаційне число дорівнює 12. Координаційний багатогранник є гексагональним кубооктаедром.

Структура алмазу. Тип елементарної комірки – ГЦК. Атоми карбону займають усі вузли гранецентрованої комірки, а також центри 4-х октантів, на які можна розбити куб. Заповнені та незаповнені октанти чергуються в шаховому порядку.

В табл. 3.3 наведені характеристики типів сполук зі стехіометрією AB , де A – іони одного сорту, B – іншого.

Ґратки структурних типів бінарних сполук натрій хлориду NaCl , сфалериту ZnS , вюртциту ZnS , цезій хлориду CsCl , а також флюориту CaF_2 представлені на рис. 3.11.

Таблиця 3.3 – Характеристики типів сполук зі стехіометрією AB

Тип	Опис	Сполуки
NaCl	ГЦК упаковка В, А заповнюють усі октаедричні пустоти	NaCl, KBr, LiF, ZrO, MgO, BaS, PbS, UC
CsCl	Проста кубічна упаковка В, А заповнюють усі пустоти	CsCl, CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, RuAl
Сфалерит	ГЦК упаковка В, А заповнюють 1/2 тетраедричних пустот	ZnS (сфалерит), AgI, AlP, BeS, CdSe, CuF, GaAs, β -SiC
Вюртцит	ГП упаковка В, А заповнюють 1/2 тетраедричних пустот	ZnS (вюртцит), ZnO, SiC, AlN, CdSe
NIAs	ГП упаковка В, А заповнюють октаедричні пустоти	NiAs, CoTe, CrSe, FeS, NiSn, PtBi, VP, ZrTe

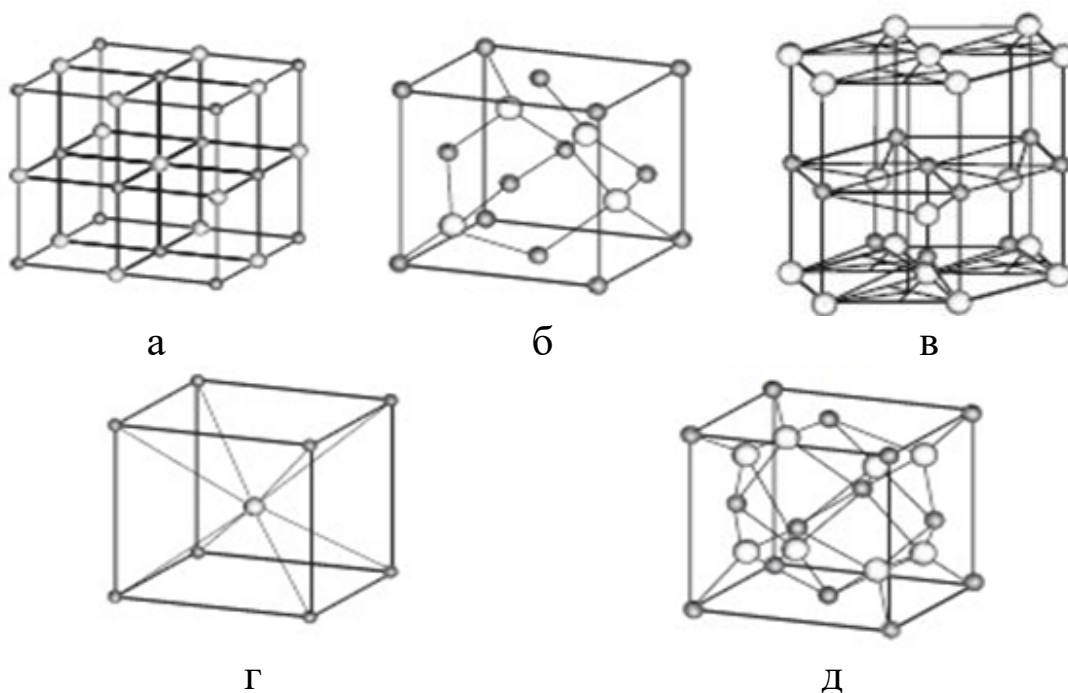


Рисунок 3.11 – Ґратки структурних типів бінарних сполук:
 а – структурний тип NaCl, б – структурний тип сфалериту ZnS,
 в – структурний тип вюртциту ZnS, г – структурний тип CsCl,
 д – структурний тип флюориту CaF₂

Структурний тип NaCl. Елементарна комірка ГЦК – F комірка. Кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору, кожен іон хлору –

шістьма іонами натрію, тобто координаційне число натрію за хлором дорівнює координаційному числу хлору за натрієм і дорівнює шести.

До цього структурного типу відносяться багато галогенідів і гідридів лужних металів, срібла й амонію, численні халькогеніди (включаючи оксиди) двовалентних металів, у тому числі лужноземельних і перехідних. Чимало з цих сполук є іонними, а інші, наприклад TiO , мають металічний характер.

Структурний тип сфалериту. Цинк сульфід кристалізується у вигляді кубічного сфалериту (цинкової обманки) або гексагонального вюртцита. Структура сфалериту розглядається як найщільніша кубічна упаковка сірки, в якій іони цинку займають половину тетраедричних пустот. Координаційне число цинку за сіркою дорівнює координаційному числу сірки за цинком і рівне 4.

Таблиця 3.4 – Параметри елементарних комірок сполук зі стехіометрією АВ

Сполука	$a, \text{Å}$	Сполука	$a, \text{Å}$	Сполука	$a, \text{Å}$	Сполука	$a, \text{Å}$	Сполука	$a, \text{Å}$
CuF	4,255	BeS	4,842	β -CdS	5,818	BN	3,616	GaP	5,448
CuCl	5,416	BeSe	5,070	CdSe	6,077	BP	4,538	GaAs	5,653
γ -CuBr	5,691	BeTe	5,540	CdTe	6,481	BAs	4,777	GaSb	6,095
γ -CuI	6,051	β -ZnS	5,406	HgS	5,852	AlP	5,451	InP	5,869
γ -AgI	6,495	ZnSe	5,667	HgSe	6,085	AlAs	5,662	InAs	6,058
β -MnS (червоний)	5,600	ZnTe	6,103	HgTe	6,453	AlSb	6,135	InSb	6,478
β -MnSe	5,880	β -SiC	4,358						

У табл. 3.4 наведені параметри елементарних комірок сполук зі стехіометрією АВ, що кристалізуються в структурі сфалериту. Зв'язок в цих сполуках менш іонний, ніж у відповідних сполуках АВ зі структурою кам'яної солі.

Структурний тип вюртциту. Елементарна комірка вюртциту гексагональна щільно упакована. Іони S^{2-} займають вузли комірки, іони Zn^{2+} займають половину октаедричних пустот.

Таблиця 3.5

Сполука	a , Å	c , Å	u	c/a	Сполука	a , Å	c , Å	u	c/a
ZnO	3,2495	5,2069	0,345	1,602	MnSe	4,12	6,72		1,631
ZnS	3,811	6,234		1,636	AgI	4,58	7,494		1,636
ZnSe	3,98	6,53		1,641	AlN	3,111	4,978	0,385	1,600
ZnTe	4,27	6,99		1,637	GaN	3,18	5,166		1,625
BeO	2,698	4,380	0,378	1,623	InN	3,533	5,693		1,611
CdS	4,1348	6,749		1,632	TaN	3,05	4,94		1,620
CdSe	4,30	7,02		1,633	NH ₄ F	4,39	7,02	0,365	1,600
MnS	3,976	6,432		1,618	SiC	3,076	5,048		1,641

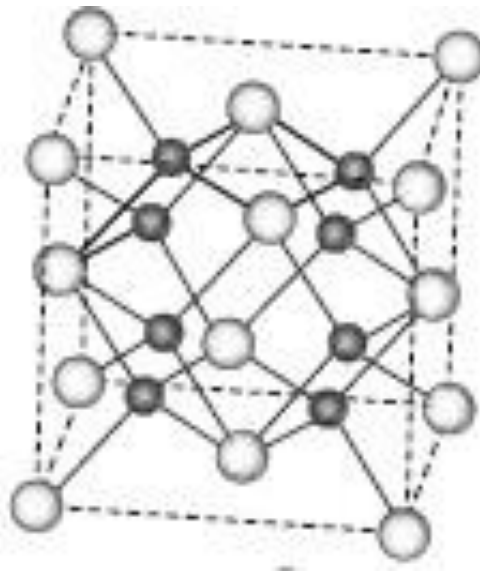


Рисунок 3.12

Структурний тип флюориту CaF_2 . У структурному типі флюориту кристалізуються сполуки елементів двовалентних катіонів з одновалентними аніонами (SrF_2 , BaF_2 та ін.), а також сполуки одновалентних катіонів з двовалентними аніонами Li_2O , Na_2S , K_2O та ін. Елементарна комірка флюориту F. Іони Ca^{2+} займають вузли гранецентрованої комірки і утворюють найщільнішу кубічну упаковку, іони F – займають центри восьми октанів.

Структурний тип перовськіту. У структурному типі перовськіту кристалізуються сполуки $BaTiO_3$, $FeTiO_3$, $CaZrO_3$, $PbTiO_3$, та ін.

В елементарній комірці перовськіту іони титану займають вершини куба, іони кисню розміщуються на середині ребер, а іони кальцію – всередині комірки.

Не дивлячись на те, що в центрі комірки є іон, ґратка не об'ємноцентрована, а примітивна. Для об'ємноцентрованої ґратки необхідно, щоб іони або атоми, що знаходяться у вершинах куба та в центрі, були одного сорту. У ґратці ж перовськіту у вершинах куба знаходяться іони титану, а в центрі – іон кальцію.

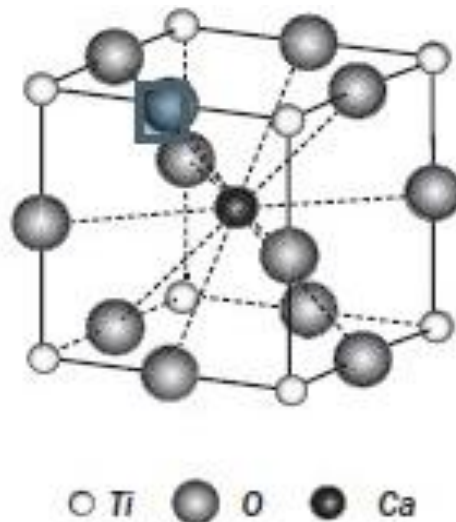


Рисунок 3.13

Іон кальцію належить комірці цілком. Іони титану, що знаходяться у вершинах куба, належать комірці на 1/8 частину та роблять загальний внесок в комірку в 1 іон. Іони кисню, що розташовані на ребрах комірки, належать їй на 1/4 і роблять внесок в комірку в 3 іони.

Координаційне число кальцію за киснем – 12 (координаційний багатогранник – кубооктаедр), координаційне число титану за киснем – 6.

Структура шпінелі. $MgAl_2O_4$ – благородна шпінель. Основу структури шпінелі $MgAl_2O_4$ можна уявити як тришарову найщільнішу упаковку атомів кисню. Елементарна комірка складається з восьми малих гранецентрованих, тобто F кубів, що обумовлено характером заповнення половини октаедричних та однієї восьмої тетраедричних пустот кубічної найщільнішої упаковки з атомів O атомами Al і Mg.

Структура шпінелі характерна для сполук типу $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4^{2-}$, де Me^{2+} і Me^{3+} це дво- і тривалентні метали, з яких хоча б один належить до групи перехідних елементів. Катіони двовалентного металу представляють Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Катіони тривалентного металу – Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} . Аніон O^{2-} – кисень. Також відомі хімічні сполуки із структурою шпінелі, в яких замість кисню аніоном є F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} .

3.4 РОЗРАХУНОК АТОМНИХ (ІОННИХ) РАДІУСІВІ МІЖАТОМНИХ ВІДСТАНЕЙ

Часто потрібно знайти довжину зв'язку або яку-небудь іншу міжатомну відстань в кристалічних структурах. Це можна зробити для кристалів з ортогональними елементарними комірками ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) на основі геометричних міркувань, використовуючи формули, наведені в табл. 3.6 і дані про параметри елементарних комірок.

Радіуси атомів або іонів, що складають кристал, не є постійними величинами. Вони міняються залежно від сполуки, в яку входять.

Так, наприклад, радіус іона Na в NaCl дорівнює 1,02Е, а в кристалі металевого натрію – 1,66Е. Це пов'язано з нерівномірним розподілом електронної густини в міжатомному просторі навколо одного і того ж іона, але такого, що знаходиться в різних хімічних сполуках.

Таблиця 3.6

Структура	Міжатомна відстань	Число сусідів на такій відстані	Формула для розрахунку відстані через параметри ґратки
Кам'яна сіль (кубічна)	Na – Cl	6	$a/2 = 0,5a$
	Cl – Cl	12	$a/\sqrt{2} = 0,707a$
	Na – Na	12	$a/\sqrt{2} = 0,707a$
Сфалерит (кубічна)	Ca – F	4	$a\sqrt{3}/4 = 0,433a$
	Ca – Ca	12	$a/\sqrt{2} = 0,707a$
	F – F	12	$a/\sqrt{2} = 0,707a$

Флюорит (кубічна)	Ca – F	4 або 8	$a\sqrt{3}/4 = 0,433a$
	Ca – Ca	12	$a/\sqrt{2} = 0,707a$
	F – F	6	$a/2 = 0,5a$
Вюртцит* (гексагональна)	Zn – S	4	$a\sqrt{3}/8 = 0,612a = 3c/8 = 0,375c$
	Zn – Zn	12	$a = 0,612c$
	S – S	12	$a = 0,612c$
Нікель арсенід* (гексагональна)	Ni – As	6	$a/\sqrt{2} = 0,707a = 0,433a$
	As – As	12	$a = 0,612c$
	Ni – Ni	2	$c/2 = 0,5c = 0,816a$
	Ni – Ni	6	$a = 0,612c$

Тому в кристалохімії користуються ефективними радіусами, які визначаються як мінімальні відстані, на які сфери атомів можуть наблизитися до поверхні сфер сусідніх атомів. Приймають, що відстань між дотичними кулями дорівнює сумі їх радіусів.

3.5 СТРУКТУРИ НАЙЩІЛЬНІШОЇ УПАКОВКИ

З рисунка видно, як визначається металічний радіус міді, що кристалізується в ґратці ГЦК. При $a = 3,61\text{Е}$, знайденому шляхом рентгеноструктурного аналізу, радіус атома міді буде

$$r_{Cu} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,25 \text{ \AA}$$

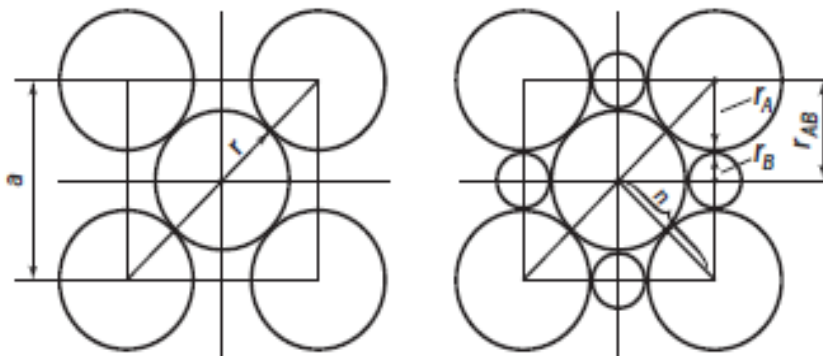


Рисунок 3.14

Цією ж схемою користуються для знаходження іонних радіусів. Хоча ґратка AB складається з іонів різних зарядів і розмірів, все одно

користуються правилом адитивності $r_{AB} = r_A + r_B$. Спочатку знаходять один з радіусів r_A або r_B , а потім віднімають його з міжатомної відстані r_{AB} .

Для випадку великих аніонів і дрібних катіонів, якщо можна вважати, що останні будуть розташовуватися в пустотах поміж аніонами, а аніони будуть контактувати безпосередньо один з одним радіуси великих іонів r_A можна розрахувати, поділивши навпіл відстань n , знайдену за допомогою рентгеноструктурного аналізу, а потім обчислити r_B за формулою $r_B = r_{AB} \sqrt{2} - r_A$.

Питання для самоконтролю

1. Що таке координаційне число атому в кристалічній ґратці?
2. В чому полягає поліморфізм деяких кристалічних речовин?
3. Які просторові утворення називаються структурами найщільнішої упаковки?
4. Поясніть особливості будови елементарної комірки міді, магнію.
5. Поясніть будову кристалічної структури алмазу.
6. Яку кристалічну структуру мають халькогеніди?
7. Поясніть структуру потрійних сполук – перовськіту та шпінелей. Наведіть приклади.
8. Чому радіуси атомів або іонів, що входять до складу кристалів, не є постійними величинами?
9. Поясніть поняття ефективного радіусу атому або іону.
10. В чому полягає алгоритм визначення розмірів металічних і іонних радіусів?

ТЕМА 4

ЗОННА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ

Характерною властивістю металів є висока електрична провідність, обумовлена спрямованим перенесенням їх електронів в електричному полі. Ряд твердих тіл з молекулярними, іонними або ковалентними зв'язками є діелектриками. Їх електрична провідність на 20-30 порядків нижча за електричну провідність металів. Велика кількість твердих тіл за електричною провідністю займає проміжне положення поміж металами та діелектриками.

Для пояснення відмінностей електричної провідності твердих тіл успішним є застосування квантово-механічних уявлень про характер енергетичного спектру їх електронів. У кінці 1930-х рр. Ф. Блохом і Р. Пайерсом було введено поняття зонної структури та запропоновані основи зонної теорії твердого тіла. Терміни зонна структура та зонна теорія відображують характер енергетичного спектру електронів в твердих тілах.

Зонна модель твердого тіла витікає з рішення рівняння Шредінгера для електронів в системі, яка складається з багатьох атомних ядер та електронів. Зонна теорія базується на одноелектронному підході, в якому надзвичайно складне багатоелектронне завдання зводиться до завдання про рух кожного електрона в усередненому полі ядер та усіх інших електронів.

Утворення кристалічного твердого тіла можна уявити як результат зближення багатьох окремих атомів.

У зонній теорії прийняті такі наближення, що дозволяють знайти рішення рівняння Шредінгера, зберігши принципові риси, що відрізняють кристал від окремого ізольованого атома.

Тверде тіло є ідеальним періодичним кристалом, що складається з іонів і валентних електронів – електронів провідності.

Приймається, що усі електрони, що входять до складу атома, за винятком валентних, разом з ядрами утворюють позитивно заряджені іони. Ці іони формують остов кристала. Рівняння Шредінгера розглядає рух валентних електронів в потенційному полі фіксованих іонів.

Внаслідок незначності відношення мас електронів та іонів рівноважні положення вузлів кристалічної ґратки фіксовані, тобто ядра вважаються нерухомими. У цьому полягає адіабатичне наближення. Дія на валентний електрон усіх інших електронів описується деяким ефективним усередненим зовнішнім полем, в якому кожен електрон рухається незалежно. У цьому полягає сенс одноелектронного наближення.

Внаслідок зближення атомів в кристалі зовнішні оболонки різних атомів можуть перекриватися. Електрони зовнішніх оболонок, званих валентними, належать усім атомам кристалічної ґратки одночасно. А енергетичні спектри електронів окремих атомів перетворюються на енергетичний спектр електронів в твердому тілі. Рівні енергії електронів в кристалах, розщеплюючись, утворюють енергетичні зони дозволених і заборонених енергій.

На енергетичній шкалі виникають цілі області значень енергії, які можуть мати електрони в кристалі. Таким чином, якщо для ізольованого атома характерні значення енергій, заборонені для окремих електронів, то в кристалах виникають цілі заборонені зони, а енергетичний спектр має зонну структуру.

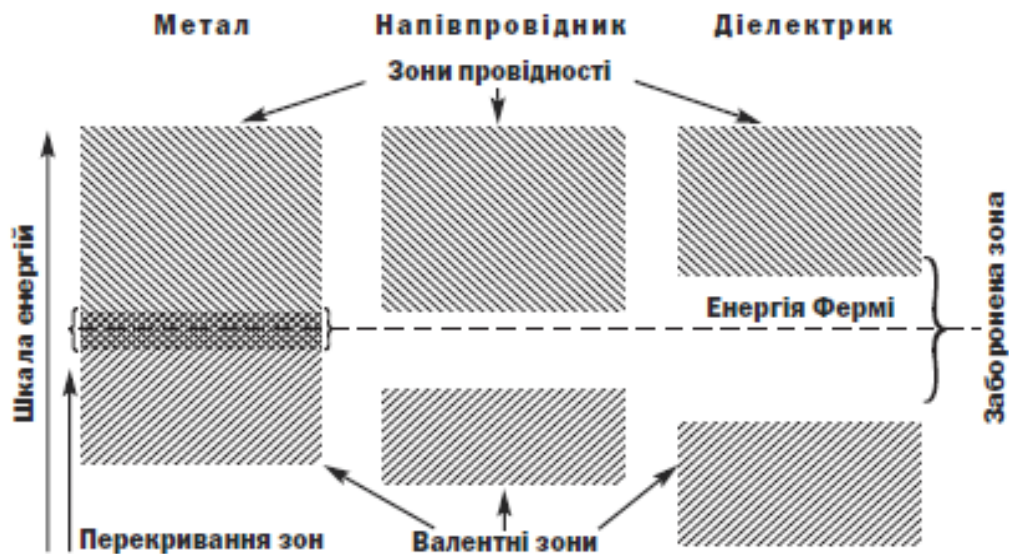


Рисунок 4.1

Відмінності у властивостях різних твердих кристалічних тіл пов'язані з різною структурою енергетичного спектру електронів, тобто різною шириною дозволених і заборонених енергетичних зон, а також характером їх заповнення електронами.

При температурі абсолютного нуля усі електрони кристала займають найнижчі одноелектронні енергетичні рівні. Енергія, нижче за яку при абсолютному нулі усі електронні стани можуть бути заповнені, а вище за яку усі стани порожні, називається енергією Фермі. Значення енергії Фермі в твердих тілах різної природи складають одиниці еВ.

Ізоенергетична поверхня усередині кристалічної ґратки, що відповідає енергії Фермі, називається поверхнею Фермі. Переважна більшість властивостей кристалічних твердих тіл залежить від взаємодії зовнішніх сил з тими електронами, енергетичні рівні яких відповідають поверхні Фермі.

Валентна зона у металічних кристалах при 0 К може бути заповнена електронами частково або повністю. До типу металів з частково заповненою електронами валентною зоною при 0 К відносяться лужні метали. Прикладами іншого типу можуть слугувати кристали, що складаються з двовалентних атомів.

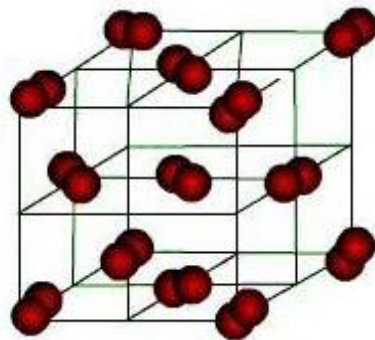


Рисунок 4.2

Під впливом прикладеного зовнішнього електричного поля електрони переміщуються на вищі енергетичні рівні. При цьому в кристалі утворюється енергетична зона провідності з практично безперервним розподілом енергій.

При частковому заповненні електронами валентної зони зона провідності перекриває її. У разі повністю заповненої при 0 К валентної зони її верхній енергетичний рівень є також нижнім енергетичним рівнем зони провідності, тобто перекриття зон не відбувається.

Усі метали є хорошими провідниками. В окремий вид твердих тіл виділяють напівметали (As, Sb, Bi), оскільки ним властиве мале

перекриття зон. Останнє обумовлює електропровідність нижчу, ніж у металів.

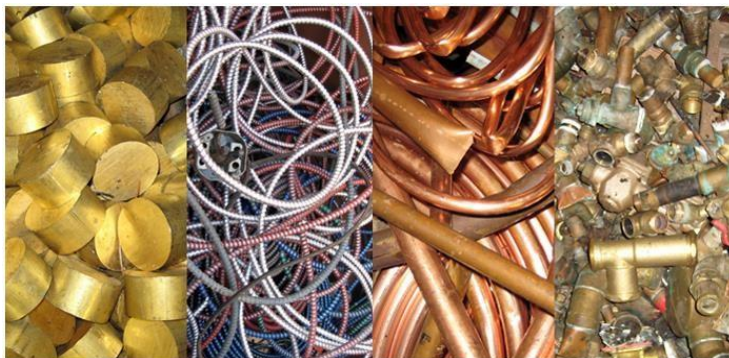


Рисунок 4.3

Діелектриками є тверді тіла, в яких валентна зона та зона провідності не перекриваються: при 0 К валентна зона в них повністю заповнена, вище неї розташовується зона заборонених енергій та зона провідності (вони порожні), а заборонена зона має велику ширину – до 10 еВ.

Так, в діелектрику алмазі заборонена зона має ширину 6-7 еВ. За умов мінімуму енергії при 0 К усі валентні електрони атомів карбону цілком заповнюють валентну зону, а зона провідності порожня. Для переходу в цю зону електронам треба надати енергію близько 7 еВ. Але необхідна енергія перевищує енергію зв'язку в кристалі алмазу та не може бути реалізована. Алмаз і при кімнатній температурі є хорошим ізолятором, бо теплової енергії недостатньо для перекидання електронів з валентної зони в зону провідності.

Напівпровідниками є тверді тіла, в яких зона провідності та валентна зона в нульовому стані також не перекриваються, але відстань між ними на енергетичній шкалі складає менше 3,5 еВ (за деякими даними – менше 2,0 еВ).

Таким чином, напівпровідники відрізняються від діелектриків меншою шириною забороненої зони (еВ), наприклад, у Ge – 0,74; Si – 0,21; GaAs – 1,5. Усі ці кристали в чистому вигляді при абсолютному нулі є ізоляторами, але з підвищенням температури набувають електропровідність.

Якщо ширина забороненої зони відносно невелика, при наданні твердому тілу певної кількості енергії (наприклад, при підвищенні температури) частина його електронів може перекинутися з повністю

заповненої валентної зони в зону провідності та взяти участь в перенесенні струму, то подібні речовини називають власними напівпровідниками.

Виділяють власні напівпровідники, у яких повністю заповнена валентна зона стикається без забороненої зони і без перекриття із зоною провідності. Це так звані безщільові напівпровідники, наприклад, $Pb^{1-x}Sn^xTe$, $Pb^{1-x}Sn^xSb$ ($x < 0,16$), $HgTe$, $HgSe$ та ін.

Особливість власних напівпровідників полягає в тому, що під час переходу частини електронів в зону провідності у валентній зоні з'являється еквівалентне ним число так званих дірок, що мають позитивний заряд, і які також беруть участь в перенесенні струму.

Позитивно заряджену дірку можна ототожнювати з ненасиченим зв'язком. Цей стан може передаватися по естафеті сусіднім атомам шляхом заповнення вакантними електронами сусідніх атомів. Естафетне переміщення електронів трактують як переміщення дірок, що мають позитивний заряд, рівний по величині заряду електронів.

Власні напівпровідники мають електронно-діркову провідність і слабо пропускають струм.

Велике поширення отримали напівпровідники домішкового типу. У них основне число носіїв електричних зарядів – електронів і дірок – виникає внаслідок введених домішок, енергетичні рівні (рівні Фермі) яких розташовуються поміж валентними зонами та зонами провідності основного кристала.

Енергетичні рівні домішок – донорів розташовані в забороненій зоні під зоною провідності і постачають в неї електрони. Відповідні кристали називаються електронними або *n*-типу (від слова *negative*) напівпровідниками.

Енергетичні рівні (рівні Фермі) домішок-акцепторів розташовані в забороненій зоні над валентною зоною основного кристала та захоплюють з неї електрони, обумовлюючи при цьому виникнення дірок і діркову провідність.

Напівпровідники з такими домішками називаються *p*-типу (від слова *positive*) напівпровідниками. На рис. 4.4 приведена схема розташування енергетичних рівнів домішок різної природи в забороненій зоні напівпровідників.

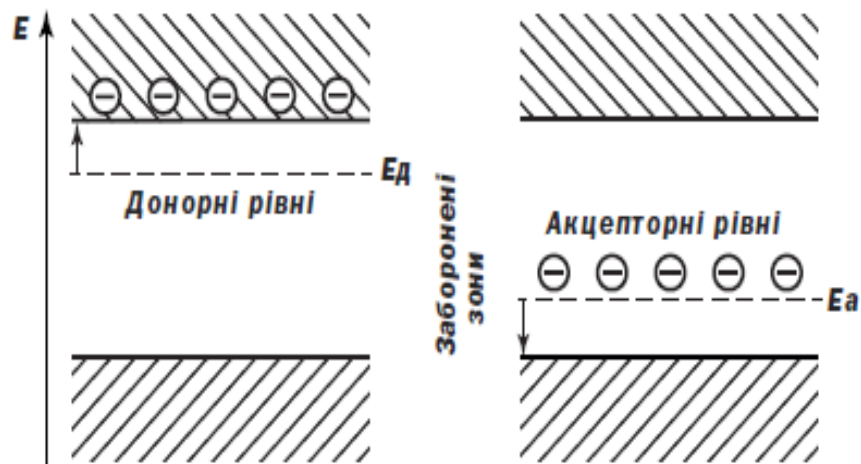


Рисунок 4.4

Наприклад, при введенні в кристал германію донорних домішок (фосфору, миш'яку, сурми) електрони останніх переходять в його зону провідності, різко збільшуючи в ній число електронів; має місце *n*-провідність.

При додаванні до германію акцепторних домішок (бору, алюмінію, індію) електрони з його валентної зони переходять на вільні енергетичні рівні цих домішок. Це супроводжується утворенням дірок в його валентній зоні, які переміщуються вглиб цієї зони. Має місце *p*-провідність.

Кількість твердих тіл з напівпровідниковими властивостями дуже велика. За ознаками кристалічної структури та хімічної природи їх розділяють на ряд типів:

- напівпровідники з алмазоподібною ґраткою: кремній, германій, α -олово, індій антимонід, галій арсенід;
- напівпровідники з молекулярною ґраткою: селен, телур;
- халькогеніди, що мають кристалічну ґратку типу сфалериту: сульфід, селенід, телуриди цинку, кадмію, ртуті, свинцю;
- іонні кристали (тип NaCl): хлориди, броміди срібла, міді (I);
- оксиди: Cu_2O , NiO (тип NaCl), ZnO (тип вюртциту);
- потрійні напівпровідникові сполуки: CuFeS_2 , ZnGeAs_2 , SbSI;
- аморфні та склоподібні напівпровідники та інші.

Отже, відповідно до взаємного розташування та структури енергетичних зон, тверді тіла ділять на:

- провідники – зона провідності та валентна зона утворюють одну зону, звану зоною провідності;

– електрони можуть вільно переміщуватися, отримавши будь-яку допустимо малу енергію; до провідників відносять усі метали;

– діелектрики – зони не перекриваються, ширина забороненої зони складає більше 3,5 еВ;

– для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності, потрібна значна енергія, тому діелектрики струм практично не проводять;

– напівпровідники – зони не перекриваються, ширина забороненої зони складає менше 3,5 еВ;

– для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності, потрібна менша енергія, ніж для діелектрика.

Відмінності напівпровідників і діелектриків від металів полягають також в наступному. У металах носіями заряду є тільки електрони, а в напівпровідниках – електрони, дірки, а також катіони та аніони (у іонних напівпровідниках).

У напівпровідниках і діелектриках концентрація носіїв заряду на багато порядків менша, ніж в металах, де їх число співставне з числом вузлів кристалічної ґратки і складає 10^{22} - 10^{23} в одному см^3 .

Найважливішою відмінністю є зростання електричної провідності з ростом температури у провідників та діелектриків і зниження – у металів. Останнє обумовлене тим, що концентрація носіїв заряду, тобто електронів провідності, у металів велика і не залежить від температури. Але з підвищенням останньої збільшуються інтенсивність зіткнень між електронами, що рухаються, та їх розсіяння на вузлах кристалічної ґратки. При цьому знижується їх рухливість (розмірність рухливості – $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$).

Особливістю більшості напівпровідників порівняно з металами є здатність до різкої зміни електричних властивостей при введенні малої кількості електрично активних домішок (межа чутливості до домішок, здатних вплинути на величину опору напівпровідника, оцінюється концентрацією домішок 10^{-10} ат. %), надзвичайна чутливість до дефектів структури кристалів, а також висока чутливість до дії світла та різних іонізуючих випромінювань.

Питання для самоконтролю

1. Які наближення прийняті у зонній теорії?
2. Дайте визначення поняттю енергії Фермі.
3. Які тверді тіла є діелектриками?
4. Чим відрізняються поняття валентної зони та зони провідності?
5. Які тверді тіла є напівпровідниками? Чим вони відрізняються від діелектриків?
6. Надайте порівняльну характеристику напівпровідників *n*-типу та *p*-типу.
7. Порівняйте електронну, електронно-діркову та діркову провідності в твердих тілах.

ТЕМА 5

ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ

Реальні кристали завжди містять значну кількість порушень кристалічної ґратки або енергетичного стану структурних одиниць (далі, атомів). І ті, і інші порушення називаються дефектами.

Від того, наскільки кристалічні структури твердих тіл відхиляються від ідеальних, залежить ряд їх важливих властивостей – реакційна здатність, міцність, електрична провідність, теплопровідність, оптичні та магнітні властивості, каталітична активність. Дефекти кристалів іноді надають твердим тілам дуже цінні властивості, у зв'язку з чим їх утворюють штучним шляхом.

Дефекти мають різну природу та різне походження. Їх поява змінює енергетичний стан кристалів, а також може чинити вплив на спосіб заповнення вузлів кристалічної ґратки.

Причини виникнення дефектів в кристалах різні. Одна з головних причин обумовлена тепловим рухом частинок, формуючих кристал. З підвищенням температури твердого тіла енергія такого руху росте, тому зростає вірогідність утворення дефектів, званих власними або тепловими.

Інший вид дефектів пов'язаний з наявністю тих чи інших домішок. У випадках, коли присутні домішки істотно змінюють властивості твердого тіла, говорять про дефекти хімічного складу кристала або домішкові дефекти. Дефекти в кристалах можуть виникати та як наслідок впливу на них зовнішніх механічних навантажень. Так, при незворотному розтягуванні кристала настає його пластична деформація, при якій в матеріалі виникають площини ковзання з найбільшим зрушенням. За рахунок механічних навантажень в кристалі можуть виникати тріщини та інші макродефекти.

Дефекти того чи іншого типу впливають на властивості твердого тіла залежно від їх положення в кристалічній ґратці та кількості подібних порушень в одиниці об'єму кристала.

Зазвичай говорять про концентрацію дефектів, відносячи їх число або до одиниці об'єму, або до одного моля речовини.

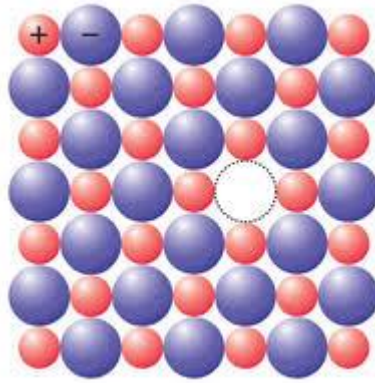


Рисунок 5.1

Для класифікації дефектів запропоновані різні підходи. Розрізняють макро- і мікродефекти. Приклади макродефектів – пори, тріщини та раковини в металевих відливках, сторонні включення домішкових скупчень, видимі межі окремих кристалів, тобто зерен полікристалів. До мікродефектів або дефектів, що розглядаються на атомному рівні, відносять такі, у яких хоч би один з трьох його розмірів (x , y , z) є співставним з періодом кристалічної ґратки $a = 0,2-0,5$ нм.

5.1 РОЗМІРНА КЛАСИФІКАЦІЯ ДЕФЕКТІВ

Це класифікація залежно від геометрії і протяжності порушення кристалічного поля.

Розрізняють точкові (нульмірні) дефекти, у яких $x < a$, $y < a$ і $z < a$; лінійні (одновимірні) дефекти, які малі в двох напрямках і скільки завгодно протяжні в просторі в третьому напрямі; плоскі (двовимірні) дефекти, які малі в одному напрямі; об'ємні (тривимірні) дефекти, які практично відносяться вже до макродефектів.

У цю розмірну класифікацію включають також асоційовані дефекти, що є асоціаціями в декількох однакових або різних дефектів, наприклад, дивакансії, іонні пари домішкових атомів або ще складніші утворення, що складаються з багатьох домішкових атомів.

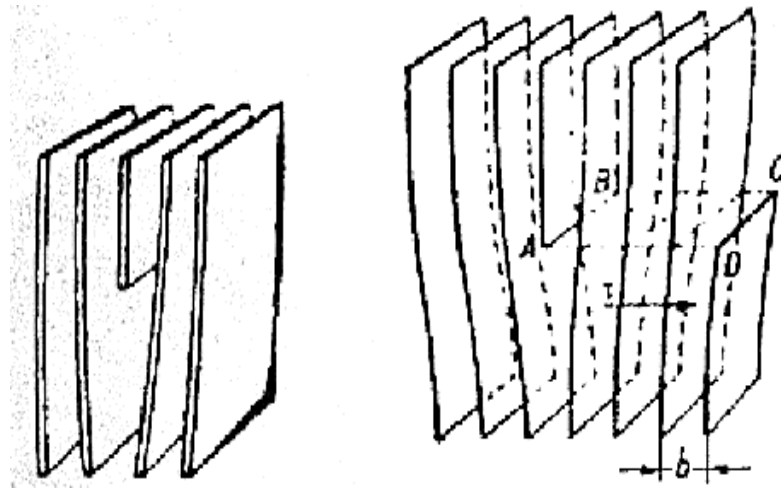


Рисунок 5.2

5.2 ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ

До нульмірних (точкових) відносять усі дефекти, які пов'язані зі зміщенням або заміною невеликої групи атомів (власні точкові дефекти), а також з домішками. Вони виникають при нагріві, легуванні, в процесі росту кристала, в результаті радіаційного опромінення і т. п. Разом з підвищенням температури виникненню точкових дефектів в кристалах сприяють великі відстані між вузлами їх ґраток, а також малі розміри самих частинок.

Уявлення про «класичні» точкові дефекти були представлені в роботах Шоттки, Френкеля, Вагнера та ін. в 30-х рр. ХХ століття.

Точкові дефекти виникають тоді, коли окремий ізольований атом, молекула або іон покидають свої місця у вузлах кристалічної ґратки та переходять або в міжвузля, або на поверхню кристала, залишаючи в ґратці незаповнений вузол, званий вакансією.

Найбільш вивчені види власних точкових дефектів:

- вакансія – вільний, незайнятий вузол кристалічної ґратки;
 - власний міжвузловий атом – атом основного елемента, що знаходиться в міжвузловому положенні елементарної комірки;
 - домішковий атом заміщення – атом одного типу, що замінюється атомом іншого типу у вузлі кристалічної ґратки.
- В позиціях заміщення можуть знаходитися атоми, які за своїми

розмірами та електронними властивостями відносно слабо відрізняються від атомів основи;

– міжвузлі кристалічної ґратки. У металах домішками проникнення зазвичай є водень, вуглець, азот та кисень. У напівпровідниках – це домішки, що створюють глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні, наприклад, мідь і золото в кремнії.

Механізм виникнення власних точкових дефектів зображений на рис. 5.3.

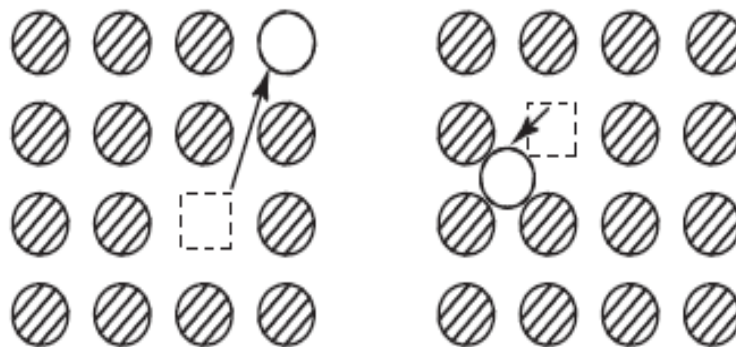


Рисунок 5.3 – Механізм виникнення власних точкових дефектів

При утворенні точкових домішкових дефектів частинки домішок (молекули, атоми або іони) розташовуються або в вузлах просторової ґратки кристала, витісняючи з них частинки основної речовини, або займають місця в міжвузлях. Домішкові дефекти в кристалах можуть існувати або в нейтральному, або в зарядженому стані.

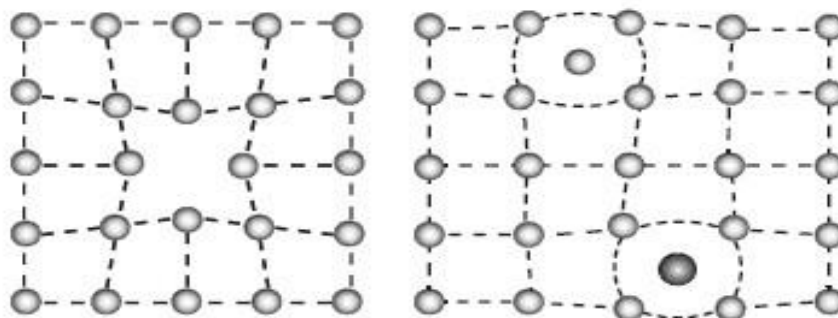


Рисунок 5.4

За певних умов атоми домішок можуть іонізуватися, істотно змінюючи властивості кристала. Хоча вважається, що точкові

дефекти складаються з одного атома або дефектної позиції – вакансії або міжвузля, насправді безпосереднє атомне оточення такого дефекту теж в деякій мірі викривлене.

5.3 ВАКАНСІЇ В МЕТАЛАХ І МЕТАЛІЧНИХ СПЛАВАХ

Фізична природа утворення вакансій пов'язана з тепловими коливаннями атомів в кристалах. Серед них є такі, що мають кінетичну енергію, яка перевищує середню, властиву більшості атомів при цій температурі. Високоенергетичні атоми мають можливість покинути свої рівноважні положення та переходити в міжвузля ґрат.

Після переходу атома з вузла в міжвузля можливий зворотний перехід – рекомбінація, тобто повернення атома у вільний вузол. Але є й інша можливість – дифузія атома з найближчого до вакансії міжвузля у більш віддалені. При цьому виникають пари «вакансія – міжвузловий атом», звані френкелевськими. Самі вакансії цього типу називають вакансіями за Френкелем.

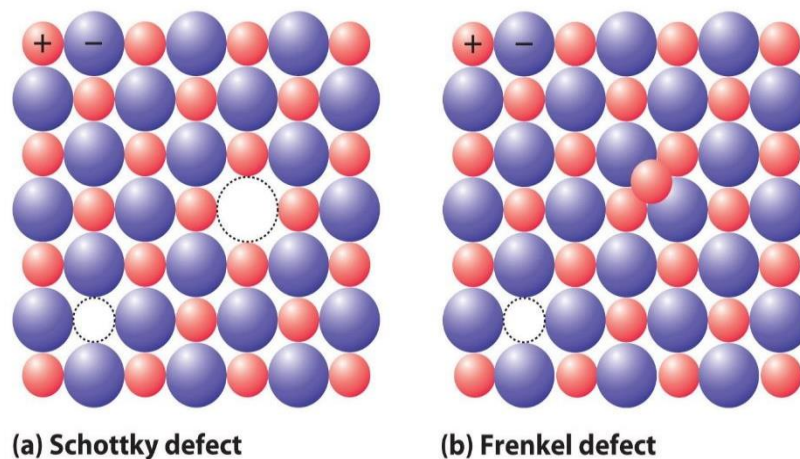


Рисунок 5.5

Число вакансій за Френкелем і міжвузлових атомів, що утворюються в цьому процесі, однакове. Справжня вакансія в даному процесі буде створена, якщо міжвузловий атом віддалиться від неї на значну відстань. З моменту утворення френкелевської пари в кристалі можуть одночасно переміщатися і атоми в міжвузля, і

вакансії, якщо вони заміщатимуть сусідні вузлові атоми кристала. Утворення блукаючих вакансій і міжвузлових атомів відбуватиметься до тих пір, поки міжвузловий атом і вакансія знову не зустрінуться на сусідніх позиціях, де станеться їх рекомбінація зі зникненням того чи іншого, або доки хто-небудь з них не вийде на поверхню.

Якщо вакансія, дифундуючи по кристалу, вийде на поверхню, то на її місце здатний перескочити атом з глибшого атомного шару. У вакансію, що звільнилася, перейде атом з наступного шару і в результаті в кристалі опиняться вакансії без міжвузлових атомів – вакансії за Шотткі.

Аналогічна ситуація виникає і при виході з глибини на поверхню міжвузлового атома. Атом, що в цьому випадку вийшов, надбудовує поверхню, тобто відбувається деяке збільшення об'єму кристала.

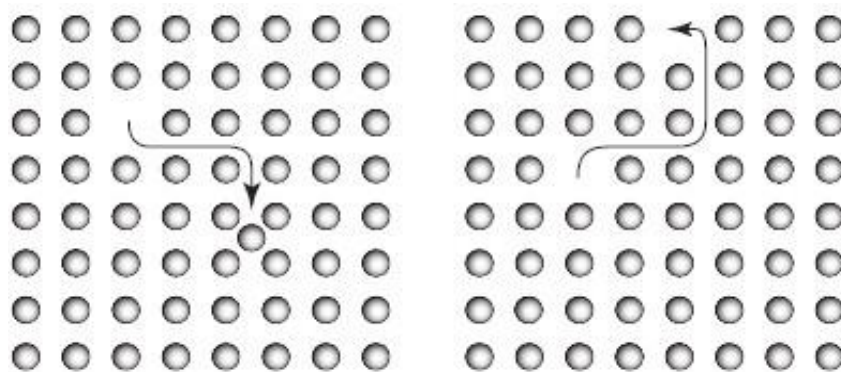


Рисунок 5.6

В металічних кристалах, особливо в тих, що мають щільно упаковану кристалічну ґратку, розміри міжвузля малі, і розміщення в них атомів кристала та дифузія по міжвузлях ускладнені. Тому в металах вірогідніше утворення вакансій за Шотткі.

Концентрація вакансій обох типів передусім залежить від температури. Їх утворення викликане тепловим збудженням атомів, тому зі збільшенням температури кількість вакансій повинна зростати. У реальному кристалі концентрація вакансій окрім температури визначається також попередньою термообробкою або, як часто говорять, біографією кристала.

5.4 ВАКАНСІЇ У КРИСТАЛАХ З ІОННИМ ХІМІЧНИМ ЗВ'ЯЗКОМ

Головною відмінністю іонних твердих тіл є рівна кількість катіонів та аніонів в їх кристалічній ґратці. Тому, якщо на місці одного з вузлів утворюється вакансія, то порушується рівність позитивних і негативних зарядів. В цілому ж кристал має бути електронейтральним.

Необхідність електронейтральності призводить до обов'язкового виникнення протилежного за знаком заряду, компенсуючого заряд, що виник від утворення тієї або іншої вакансії в іонній кристалічній ґратці. Можливі різні ситуації:

- тимчасово може бути утворена однакова кількість катіонних і аніонних вакансій (ця ситуація відповідає дефектам Шоттки);
- на іонні вакансії доводиться рівна ним кількість іонів того ж знаку в міжвузлях, тобто має місце іонна пара Френкеля;
- компенсація видалених зарядів іонів додаванням або вилученням електронів за допомогою, зокрема, зовнішніх впливів.

Утворення дефектів Шоттки в іонних кристалах знижує щільність, оскільки катіони та аніони виходять на поверхню та збільшують об'єм кристалів при збереженні їх загальної маси. Дефекти Френкеля не збільшують об'єм кристала і тому не змінюють його густину.

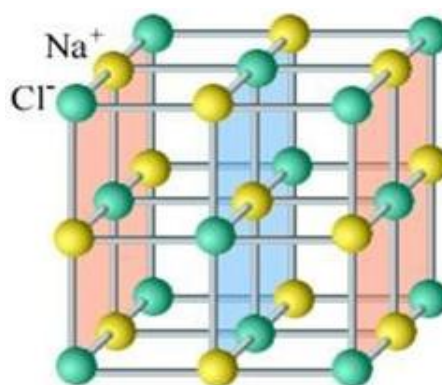


Рисунок 5.7

Сплави заміщення є твердими розчинами із заміщенням деякої кількості вузлів основного кристала атомами іншої речовини.

Сплави проникнення – це сплави, в яких атоми розчиненої речовини розташовуються в міжвузлях ґрат розчинника.

5.5 ВАКАНСІЇ В КОВАЛЕНТНИХ КРИСТАЛАХ

У ковалентних кристалах утворення вакансій так само, як і зміна їх концентрації, супроводжується зміною концентрації електронів, але на відміну від металів ці зміни відбуваються на фоні надзвичайно малої кількості вільних власних електронів.

Типовими представниками ковалентних кристалів є алмаз та алмазоподібні напівпровідники – германій і кремній. Кристалічна структура цих твердих тіл є відносно рихлою з тетраедричними міжвузлями досить великих розмірів.

Так, розміри міжвузля в германії 0,110 нм і в кремнії 0,105 нм близькі до розмірів самих атомів у вузлах цих кристалів: 0,122 нм і 0,117 нм відповідно. Тому, згідно з геометричними уявленнями, в ковалентних кристалах можна очікувати переважання дефектів Френкеля. Проте є і протилежна точка зору щодо переважання дефектів Шотткі в кристалах із структурою алмазу.

5.6 СТЕХІОМЕТРИЧНІ І НЕСТЕХІОМЕТРИЧНІ ДЕФЕКТИ

Дефекти Шотткі, тобто пари, утворені аніонними та катіонними вакансіями, відносяться до стехіометричних дефектів іонних кристалів. Для збереження електронейтральності кількості аніонних і катіонних вакансій як в об'ємі, так і на поверхні кристала мають бути рівними. Дефекти Шотткі є основним типом дефектів в галогенідах лужних металів. Саме дефекти Шотткі визначають оптичні й електричні властивості NaCl. На рисунку схематично зображений дефект Шотткі в NaCl.

Дефекти Френкеля також відносяться до стехіометричних. Так, в аргентум хлориді, який має структуру типу NaCl, домінують

дефекти цього типу, тобто іони аргентуму, що знаходяться в міжвузлі.

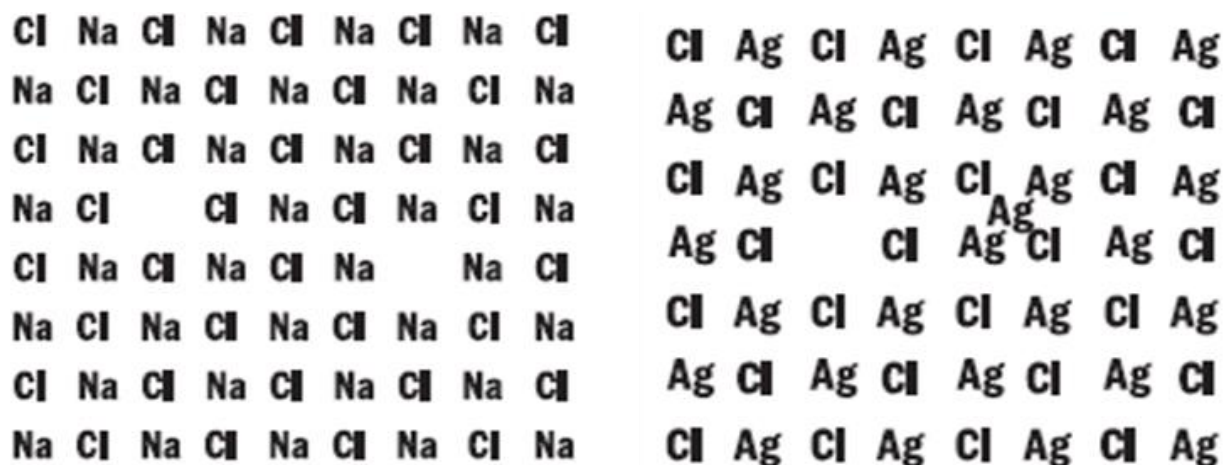


Рисунок 5.8

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

Наявністю точкових дефектів можна пояснити існування в природі великого числа нестехіометричних сполук (сполук змінного складу), тобто речовин, склад яких в твердому стані відхиляється від їх молекулярного складу.

Наприклад, кристали оксидів титану можуть мати змінний склад від $TiO_{0,6}$ до $TiO_{1,35}$ залежно від тиску кисню в довкіллі. При надлишку атомів титану в кристалі є відповідна концентрація вакансій оксигену, а при надлишку атомів оксигену з'являються вакансії титану. У кристалах ZnO надмірний вміст атомів цинку пояснюють знаходженням останніх в міжвузлях просторової ґратки.

Дефекти нестехіометричних кристалів можуть бути наслідком легування чистого кристала гетеровалентними домішками, тобто домішками, які включають в себе атоми в ступенях окиснення, що відрізняються від атомів матриці.

5.7 ДЕФЕКТИ ВЛАСНОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ

Найбільш важливими прикладами власного розупорядкування є електронні дефекти – вільні електрони в металах, електрони провідності, дірки в напівпровідниках та атомні дефекти – вакансії у вузлах кристалічної ґратки та міжвузлові атоми. Атоми є прямими учасниками різних перетворень в твердих тілах – дифузії, розпаду твердих розчинів та ін.

До власних дефектів відносять також:

- фонони – носії квантів енергії коливань кристалічної ґратки;
- полярони – електрони, що повільно рухаються в полярному кристалі та взаємодіють при цьому з фононами;
- дефекти руху, що є групою атомів, які обертаються не у фазі з основною масою атомних груп кристала;
- дефекти орієнтації.

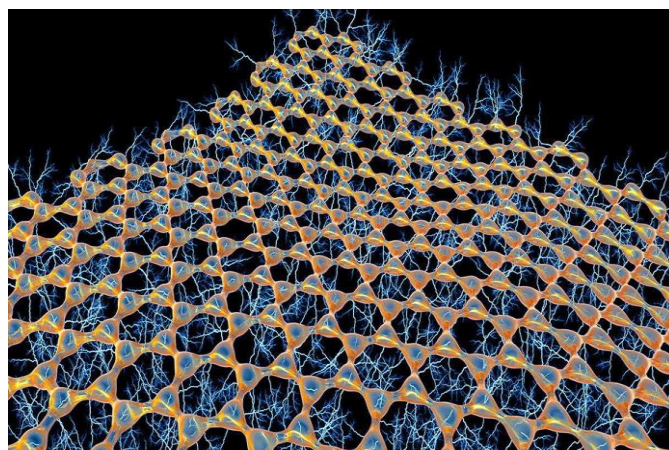


Рисунок 5.9

Останні проявляються, наприклад, в кристалах NH_4Cl при підвищенні температури, тоді як за низьких температур усі групи амонію обертаються синхронно.

Аналогічні дефекти можуть мати місце і при дезорієнтації магнітних моментів атомів в кристалі, які за низьких температур в магнітному полі усі орієнтовані однаково, а при підвищенні температури частина з них дезорієнтується.

Складніші дефекти власного розупорядкування – асоційовані, у тому числі домішкові. До них відносяться:

- екситони (електрон і дірка, що утримуються у вигляді єдиного нейтрального центру);
- електронно-діркові пари (відрізняються від екситонів тим, що електрони і дірки, що становлять пару, знаходяться в основних, а не у збуджених енергетичних станах);
- дивакансії – продукт зв'язку двох вакансій. Енергія утворення дивакансії завжди менше енергії утворення складових її двох моноакансій, тому утворення дивакансій енергетично вигідніше, ніж окремих вакансій в кристалі. Проте, утворення дивакансій відбувається лише при достатніх швидкостях міграції моноакансій в кристалі.

5.8 ДОМІШКОВІ АСОЦІЙОВАНІ ДЕФЕКТИ

До них відносять іонні пари та домішкові асоціати. Іонні пари – продукт взаємодії двох протилежно заряджених домішкових іонів. Найбільш важливими в спаровуванні іонів є сили кулонівської взаємодії. У ряді випадків істотну роль грає утворення стійкого хімічного зв'язку.

Іонні пари як дефекти відіграють важливу роль в напівпровідниках. Це пов'язано з тим, що енергетичні рівні кожного з іонів, що становлять пару, змінюються, наближаючись до країв дозволених енергетичних зон. Рівень позитивно зарядженого донора підвищується, і приєднання електрона до донора ускладнюється. Таким же чином ускладнене приєднання дірки до акцептора призводить до пониження його рівня в забороненій зоні.

Оскільки іони, що становлять пару, знаходяться на близьких відстанях, то виникає їх кулонівська взаємодія, між ними відбувається пряма взаємодія електрона та дірки зі зникненням останньої. Цей процес називається рекомбінацією носіїв заряду або міждомішковою рекомбінацією.

Домішкові асоціати утворюються, коли домішкові атоми можуть існувати в кристалі одночасно в декількох формах, а не тільки у вигляді одного лише розчину заміщення, в якому вони без залишку іонізуються. Цей ефект називається політропією

(багатоваріантністю форм домішок). Іноді його називають полігенністю. Відомі різні причини, які призводять до політропії домішок. Головні з них – звичайні включення сторонньої фази з утворенням домішкових асоціатів.

5.9 ЦЕНТРИ ЗАБАРВЛЕННЯ

У іонних кристалах можуть утворюватися асоційовані дефекти, що забарвлюють кристал – так звані центри забарвлення. А-центри є продуктом взаємодії розчиненого атома кисню з вакансією. При нагріві до вищих температур А-центри мігрують по кристалу як ціле, тобто як деяка квазімолекула. В результаті тривалого відпалу А-центри зустрічаються й об'єднуються у більші кисневмісні асоціати.

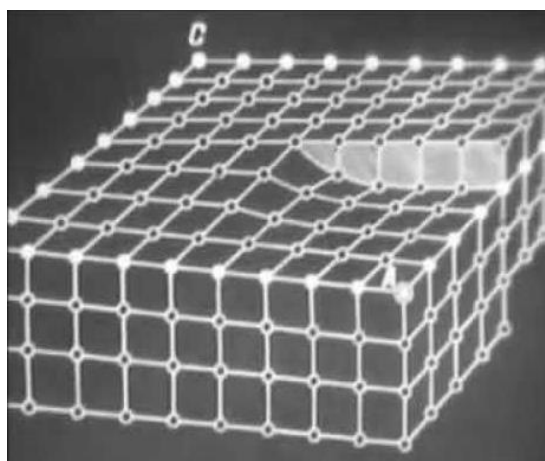


Рисунок 5.10

F-центри в іонних кристалах складаються з аніонної вакансії кристалічної сполуки, що захопила електрон. Утворення F-центрів характерне для галогенідів лужних металів з надлишком металу. Через присутність F-центрів галогеніди лужних металів забарвлюються в різні кольори.

Існують й інші складніші асоційовані центри, що забарвлюють іонні кристали: F', M, R-центри.

F'-центр утворюється з двох F-центрів під впливом світла.

M-центр складається з двох сусідніх аніонних вакансій, що захопили кожна по електрону, і в результаті утворився зв'язаний стан двох електронів.

R-центр складається вже з трьох сусідніх аніонних вакансій, що також захопили по одному електрону кожна.

Окрім центрів забарвлення, пов'язаних з вакансіями, в іонних кристалах також виявлені асоціати, не пов'язані з вакансіями:

V_K -центр – два сусідніх негативних іона, наприклад хлору, пов'язані позитивною діркою.

H-центр складається з міжвузлового іона хлору, іона хлору у вузлі дірки, що їх зв'язує.

5.10 ЛІНІЙНІ ДЕФЕКТИ

Складним видом порушень структури кристала є лінійні дефекти. Їх виникнення обумовлене порушенням місця розташування цілої групи частинок, розміщених уздовж деякої уявної лінії в кристалі. До лінійних дефектів відносять дислокації – крайові та гвинтові. Дислокація – це межа області незавершеного зрушення в кристалі.

Під дислокацією або лінією дислокації розуміють лінію, яка відділяє область кристала, що зазнала зрушення, від незрушеної. Величину та напрям зрушення атомів в кристалічній ґратці визначає вектор Бюргерса b . Це можна зрозуміти за допомогою так званого контура Бюргерса, побудованого при обході лінії дислокації в площині, розташованій перпендикулярно до цієї лінії. Така дислокація називається крайовою.

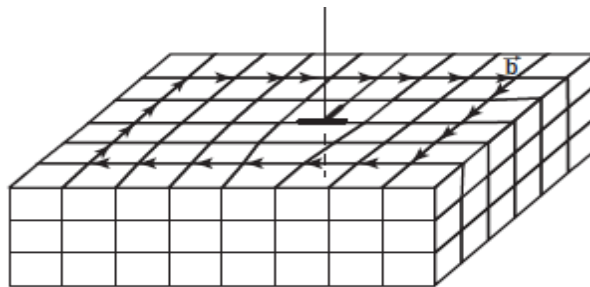


Рисунок 5.11

При обході контура Бюргерса за годинниковою стрілкою з кроком, рівним міжатомній відстані, видно, що з одного боку площини дислокації ґратка складається з n атомних рядів, а з протилежного боку – з $n + 1$ атомних рядів.

Виникнення дислокацій вимагає великої енергії, тому їх число мало залежить від температури кристала та зазвичай має порядок 10^6 - 10^7 в 1 см^3 . Як правило, дислокації утворюються в процесі вирощування кристала або при його механічній чи термічній обробці.

Дислокаційну дефектність реальних твердих тіл характеризує величина густини дислокацій, тобто сумарна довжина дислокаційних ліній в об'ємі 1 см^3 (розмірність см^{-2}). Густина дислокацій коливається в дуже широких межах. Наприклад, за спеціальних технологічних умов вдається вирощувати монокристали напівпровідників взагалі без дислокацій. В той же час в результаті механічної обробки металів (ковка, клепання, шліфівка, кручення і т. д.) густина дислокацій може досягати 10^{12} см^{-2} .

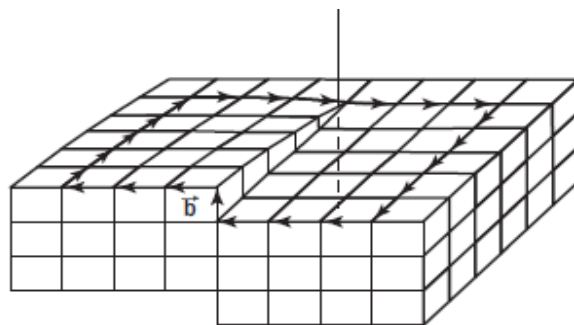


Рисунок 5.12

Дислокації характеризуються не лише вектором зрушення (вектором Бюргерса b), але й кутом поміж ним і лінією дислокації. При $\varphi = 90^\circ$ дислокація називається крайовою, при $\varphi = 0^\circ$ – гвинтовою, при інших кутах – змішаною і тоді може бути розкладена на гвинтову та крайову компоненти. Розподіл дислокацій та їх поведінку при зовнішніх діях визначають найважливіші механічні властивості, зокрема, міцність, пластичність та ін.

5.11 ПЛОСКІ ДЕФЕКТИ

Ще складнішим видом спотворень кристала є двовимірні, тобто плоскі дефекти. Їх наявність призводить до того, що полікристалічні речовини складаються з певного набору зерен або блоків, сполучених поміж собою і орієнтованих довільним чином. Области на межах між зернами мають викривлену кристалічну структуру.

Двовимірні дефекти типові для матеріалів з шаруватою структурою, особливо для тих, яким характерна політипія. Так, наприклад, кобальт може знаходитися в двох основних формах (політипах), що розрізняються за способом упаковки атомів металу: найщільнішій кубічній упаковці відповідає послідовність шарів АВСАВС, а щільнішій гексагональній – послідовність АВАВАВ.

Графіту також притаманне явище політипії: зазвичай він утворює гексагональну найщільнішу та рідше найщільнішу кубічну упаковки. Для графіта характерні дефекти упаковки, що виникають при змішуванні цих двох політипів.

5.12 ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ

Іноді вважають, що точкові, лінійні та плоскі дефекти повинні вивчатися різними напрямками науки про тверде тіло. При цьому вакансії, міжвузлові атоми, а також дефекти упаковки вважають «хімічними» дефектами, властивими цій структурі. Їм відводять важливу роль в хімічних реакціях і масопереносі. Дислокації та інші не нульмірні дефекти розглядають швидше як «фізичні дефекти» і, в основному, вважають їх відповідальними за механічні властивості матеріалів. Проте, на сучасному рівні розуміння поведінки дефектів не визиває сумніву, що точкові лінії та плоскі дефекти тісно пов'язані між собою та всі вони чинять вплив на властивості твердих тіл.

Точкові дефекти, як власні, так і домішкові, істотно впливають практично на усі властивості твердих тіл. Одна з них – електропровідність.

Носії заряду у своєму русі по кристалу зазнають зіткнень з точковими дефектами. Такі зіткнення найбільш продуктивні, якщо відбуваються із вакансіями, міжвузлями та з іонами домішок.

Наявність двовимірних дефектів зумовлює зменшення рухливості носіїв заряду. У металах, концентрацію вільних електронів в яких можна вважати постійною, електропровідність залежить лише від рухливості електронів.

Головна роль точкових дефектів в напівпровідниках полягає в утворенні енергетичних донорних та акцепторних рівнів в забороненій зоні.

В іонних кристалах-діелектриках діелектричні властивості визначаються, в основному, характеристиками об'ємної структури, а роль дефектів в них незначна. Провідність таких кристалів не може бути результатом перескоків електронів з валентної зони в зону провідності через дуже великі значення забороненої зони (до 10 еВ). Тому в таких кристалах можлива не електронна, а іонна провідність, обумовлена переміщеннями іонів. Здатність іонів переносити струм відчутно зростає за наявності вакансій. В свою чергу, при утворенні вакансій в іонних кристалах значну роль відіграють домішки.

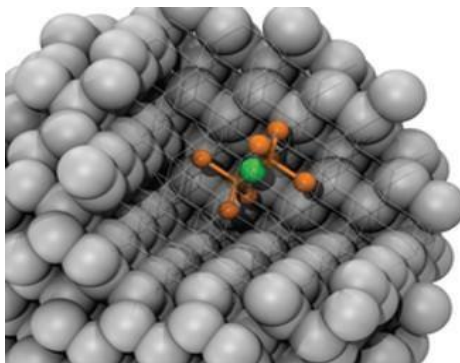


Рисунок 5.13

Як правило, міжвузлові домішкові дефекти утрудняють рух дислокацій, ускладнюючи механічну обробку металів.

Особливості блокової структури речовини істотно впливають на оптичні та електричні характеристики твердого тіла, а також на його хімічну активність. Зазвичай речовина на межах зерен і блоків володіє підвищеною реакційною здатністю та навіть може відрізнятися від іншого об'єму зерна за хімічним складом.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть види дефектів, що зустрічаються в кристалах.
2. Опишіть види точкових дефектів.
3. Опишіть механізм утворення вакансій за Френкелем.
4. Опишіть механізм утворення вакансій за Шотткі.
5. Опишіть особливості механізму утворення вакансій в кристалах з іонним хімічним зв'язком.
6. Розкажіть про стехіометричні та нестехіометричні дефекти в ковалентних кристалах.
7. Поясніть поняття «ефект політропії».
8. Що таке центри забарвлення? Механізми утворення забарвлення?
9. Опишіть особливості лінійних дефектів і дефектів інших властивостей.
10. Яким чином дефекти впливають на властивості твердих тіл?

ТЕМА 6 ДИФУЗІЯ В КРИСТАЛАХ

Дифузія в кристалі – це перенесення атомів (іонів), обумовлене їх хаотичним тепловим рухом, який може стати спрямованим під дією градієнта концентрації або температури. Тобто у кристалічній системі одночасно можуть співіснувати два види руху часток: хаотичний тепловий і спрямований дрейф. Рушійною силою спрямованого руху також може бути градієнт електричного поля.

Згідно теорії Я. Френкеля, тепловий рух атомів або іонів представляється сукупністю наступних процесів:

- атоми можуть коливатися біля регулярного положення рівноваги у вузлах ґрат;

- атом або іон, маючи достатню енергію, може переміститися зі свого положення у вузлі ґратки в міжвузля. Цей процес Я. Френкель назвав «дисоціацією пов'язаних атомів»;

- дисоційований атом може перейти у вільний вузол ґрат (дірку). Я. Френкель назвав це явище «асоціацією дисоційованих атомів»;

- дисоційований атом може здійснювати коливання біля свого положення в міжвузлі до тих пір, доки не перескочить через потенційний бар'єр в інше вільне місце;



Рисунок 6.1

Дифундувати можуть власні атоми (іони) кристалічної ґратки. Це самодифузія або гомодифузія. Самодифузія відбувається при постійній концентрації.

Процес перескоку атомів з одного регулярного положення рівноваги в інше Я. Френкель назвав «дифузією дірок в ґратці». Таким чином, дифузія здійснюється переміщенням дірок і рухом атомів (чи іонів) в міжатомному просторі.

Як видно з рис. 6.2, механізмами переміщення атомів по кристалу можуть бути: прямий обмін атомів місцями – а; кільцевий обмін – б; переміщення по міжвузлях – в; естафетна дифузія – г; переміщення по вакансіях – д; дисоціативне переміщення – е; переміщення по дислокаціям, дефектам упаковки та межах зерен. Прямий обмін атомів місцями полягає в тому, що два сусідні атоми одним стрибком обмінюються місцями в ґратці кристала.

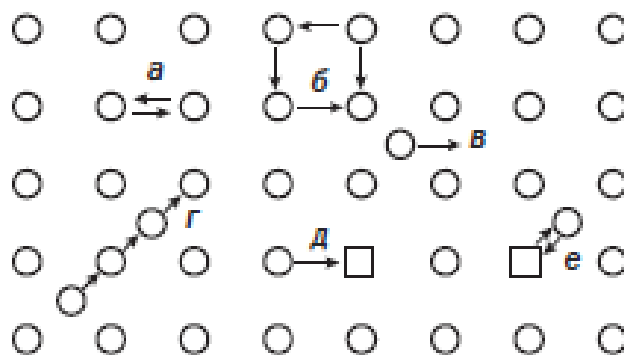


Рисунок 6.2 – Механізмами переміщення атомів по кристалу

Міжвузловий механізм дифузії полягає в перенесенні речовини між вузловими атомами. Дифузія за таким механізмом відбувається інтенсивно. Якщо в кристалі з якихось причин є велика кількість атомів, то вони легко переміщуються по ґратах.

Вакансійний механізм дифузії полягає в міграції атомів по кристалічній ґратці за допомогою вакансій. Атоми навколо вакансії коливаються і, отримавши певну енергію, один з цих атомів може перескочити на місце вакансії та зайняти її місце в ґратці, залишивши, у свою чергу, за собою вакансію. Так відбувається переміщення по ґратці атомів і вакансій, а отже і масоперенос.

У будь-якому процесі дифузії в кристалічних твердих тілах, як правило, мають місце усі перераховані механізми руху атомів.

В одному і тому ж кристалі за різних умов і для різних атомів дифузія може відбуватися за різними механізмами з різними енергіями активації. Проте, вірогідність протікання цих процесів в кристалі різна. Так, прямий обмін атомів вимагає дуже великого викривлення ґратки в цьому місці та пов'язаної з цим викривленням концентрації енергії в малій області. Тому даний процес є маловірогідним. Мало вираженим є й кільцевий обмін.

Окрім об'ємної дифузії, в кристалах спостерігається поверхнева дифузія, дифузія по межах зерен і блоків, по порах і дислокаціях. У полікристалічній речовині дифузія по межах зерен може бути основним видом дифузії.

Енергія, необхідна для переміщення вакансії або атома по ґратці, називається енергією активації. У твердих тілах за нормальних умов дифузійні процеси відбуваються повільно, при цьому збільшення температури завжди прискорює дифузію. Дифузія може бути складним багатоступінчастим процесом, в якому кожний ступінь має свою температурну залежність.

Тиск чинить складний вплив на дифузію, який залежить від механізму дифузії. Якщо дифузія відбувається за вакансійним механізмом, то збільшення тиску зменшує вміст вакансій.

Відбувається це тому, що збільшення вмісту вакансій збільшує об'єм кристала, а тиск прагне зменшити його об'єм і тому знижує вміст вакансій, відповідно зменшуючи швидкість дифузії. Якщо дифузія відбувається за міжвузловим механізмом, то, з одного боку, збільшення тиску підвищує вміст міжвузлових атомів, а з іншого, атоми в кристалі зближуються, і переміщення між вузлами ускладнюється:

– механізм витіснення 5 – атом спочатку потрапляє в міжвузля, а потім виштовхує найближчий сусідній атом з вузла і стає на його місце, витіснений в міжвузля атом виштовхує наступного «сусіда» й т. д.;

– краудіонний механізм 6 – невеликі зміщення кожного атома уздовж ряду деякого напрямку, внаслідок чого утворюється краудіон, що представляє собою групу атомів, стислу через присутність в їх ряду зайвого атома.

Дифундувати можуть атоми інших хімічних елементів, розчинених в матричній фазі. Це домішкова або гетеродифузія.

Гетеродифузію при нерівномірному розподілі концентрації хімічних речовин в кристалічній ґратці іншої речовини називають хімічною.

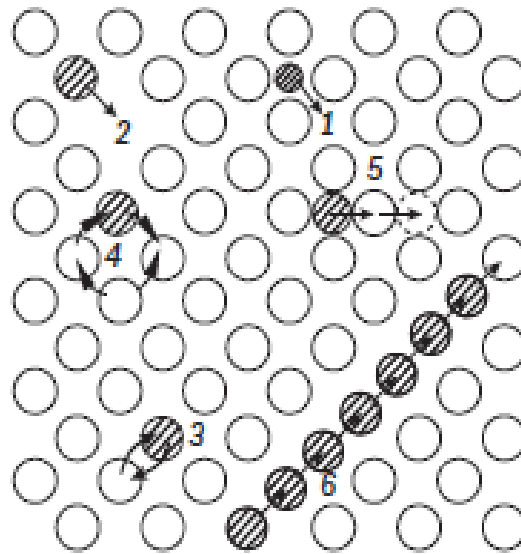


Рисунок 6.3

Спрямоване переміщення атомів однієї речовини в ґратці іншої також може бути викликано як градієнтом його концентрації, так і неоднорідностями температури, поля пружної напруги, концентрації інших речовин.

При накладанні зовнішнього електричного поля в кристалах, крім звичайного дифузійного потоку, виникає також спрямоване перенесення заряджених вакансій і міжвузлових атомів, тобто має місце іонна провідність. На дифузію дефектів в іонних кристалах можна істотно впливати зовнішнім електричним полем, оскільки власні точкові дефекти в них мають заряд. У ряді випадків в іонних кристалах є присутніми дефекти з різними знаками заряду.

На первинній стадії вивчення дифузійних процесів приймали, що єдиною рушійною силою процесу є градієнт концентрації дифундуючих атомів.

Густина електричного струму, що виникає внаслідок іонної провідності, в цьому випадку має дві складові, що описують перенесення як позитивно (+), так негативно (-) заряджених дефектів. Доля участі переносу t і того чи іншого дефекту в повній іонній провідності називається числом переносу.

Таблиця 6.1 – Числа переносу іонних кристалів

Кристал	t, °C	t ₊	t ₋	Кристал	t, °C	t ₊	t ₋
NaF	550	1,00	0,00	KI	610	0,90	0,16
	625	0,86	0,14	AgBr	20–300	1,00	0,00
NaCl	500	0,98	0,02	AgCl	20–300	1,00	0,00
	600	0,95	0,05	BaF ₂	500	0,00	1,00
NaBr	710	0,12	0,88	BaCl ₂	350–450	0,00	1,00
	435	0,96	0,04	PbF ₂	200	0,00	1,00
	600	0,83	0,17	PbCl ₂	200–425	0,00	1,00
KCl	525	0,88	0,12	PbBr ₂	200–365	0,00	1,00
	600	0,88	0,12	PbI ₂	255	0,39	0,61
KBr	605	0,59	0,50	CuCl	300	0,98	0,00

Якщо припустити, що потік в одиницю часу через одиницю площі перерізу, перпендикулярного до напрямку потоку, тобто густина потоку пропорційна градієнту концентрації компонента *i*, то можна записати:

Зміну концентрації в одиницю часу τ в певній точці перерізу, чисельно рівній $\partial c/\partial \tau$, можна виразити рівнянням другого закону Фіка:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

де J_i – потік компонента *i* уздовж осі *x*;

D_i – коефіцієнт дифузії компонента *i*;

c_i – концентрація компонента *i*.

Ця формула виражає перший закон Фіка.

Рівняння справедливе для системи дифундуючих частинок, які не взаємодіють одна з одною і знаходяться в хаотичному русі, коли усі ділянки системи характеризуються однаковими фізичними умовами (немає градієнта температури, немає пружної напруги і т. п.), але різною концентрацією дифундуючої речовини.

Рушійною силою дифузії в рівняннях є градієнт концентрації. Дифузійний потік при цьому спрямований з областей з високою

концентрацією дифундуючої речовини в області з низькою концентрацією. Тобто має місце так звана вирівнююча дифузія.

На практиці у багатокомпонентних кристалічних системах виявлено також явище висхідної дифузії, коли потік певного виду спрямований з області з меншою концентрацією в область з вищою концентрацією дифундуючих частинок. Так, у багатокомпонентних кристалічних системах (наприклад, в сплавах з вуглецем) мають місце перехресні ефекти взаємної дифузії компонентів. Перехресні ефекти при взаємній дифузії можуть бути дуже значні. При цьому потік будь-якого з компонентів визначається градієнтами концентрацій всіх компонентів.

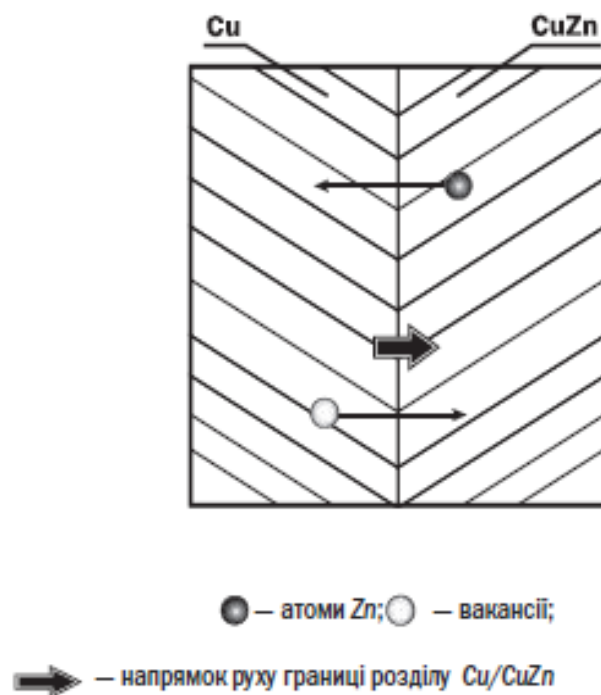


Рисунок 6.4

Сума потоків усіх компонентів відносно кристалічної ґратки відмінна від нуля внаслідок різної рухливості компонентів (тобто різних частот обмінів атомів різних сортів з вакансіями).

Таким чином, перехресний ефект може призводити до висхідної дифузії, тобто дифузії компонента проти його власного градієнта концентрації.

На межі розділу фаз двокомпонентної кристалічної системи при нагріві відбувається рух кристалічної ґратки як єдиного цілого від

сторони повільного компонента в бік швидкого. Внаслідок такого руху система забезпечує вирівнювання потоків компонентів.

Якщо ввести в кристал інертні мітки, то вони фіксуватимуть рух поверхні розділу фаз, що проявляється як ефект Кіркендалла.

Наприклад, якщо розташувати інертні мітки (молібденові дротинки) на поверхнях розділу двох фаз – міді і α -латуні CuZn, як показано на рис. 6.5, то ці мітки зближуються. Це відбувається тому, що основним видом дифузії є дифузія цинку з латуні в мідь за вакансійним механізмом. Зустрічний потік вакансій з міді в латунь викликає зближення міток.

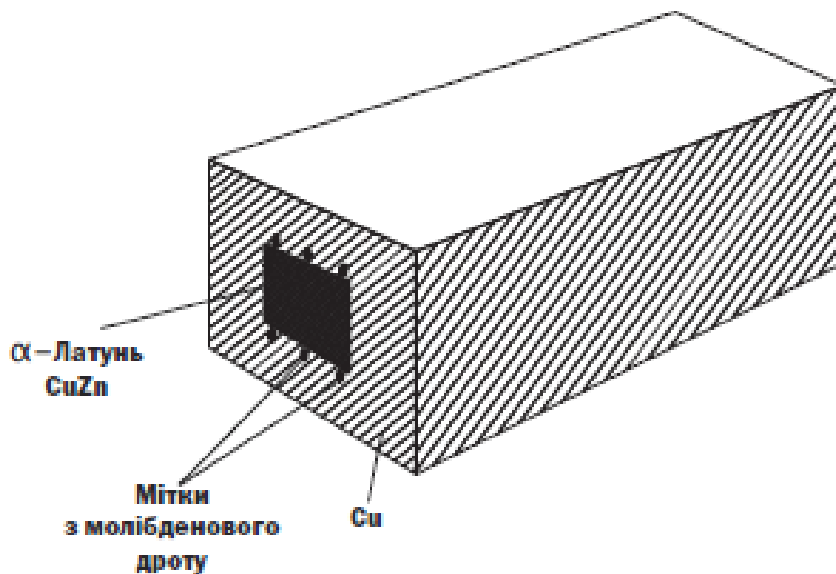


Рисунок 6.5

Стандартне трактування ефекту Кіркендалла полягає в тому, що відмінність парціальних потоків породжує потік вакансій в бік рухливішого компонента дифузійної пари (Zn). З боку повільнішого компонента (Cu) наростає нова ґратка.

При цьому міжфазна поверхня розділу рухається в бік швидко дифундуючого компонента, внаслідок чого фаза на основі повільно дифундуючого компонента (Cu) росте в об'ємі, а фаза на базі швидкого компонента (α -латунь) зменшується в об'ємі.

Процеси дифузії чинять дуже істотний вплив на механізми і швидкості хімічних реакцій, в яких беруть участь кристалічні тверді тіла.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть особливості дифузійних процесів в кристалах.
2. Поясніть ефект Кіркендалла.
3. Назвіть можливі механізми самодифузії атомів в кристалах.
4. Поясніть міжвузловий механізм дифузії.
5. Поясніть вакансійний механізм дифузії.
6. Що називають числами переносу в іонних кристалах?
7. Назвіть загальні та відмінні риси вирівнюючої та висхідної дифузії.
8. Наведіть та поясніть перший та другий закони Фіка.

ТЕМА 7

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

7.1 МОДЕЛІ ПОВЕРХНІ КРИСТАЛІВ

У поняття ідеальне кристалічне тіло не включається поверхня, оскільки на поверхні реальних кристалів спостерігаються зміни структури та властивостей в порівнянні з атомами в об'ємі, зокрема обрив трансляційної симетрії, зміна координаційних чисел поверхневих атомів та ряд інших.

І хоча за структурними властивостями та реакційною здатністю поверхні кристалів схожі з їх об'ємом, проте мають місце й істотні відмінності:

- в розташуванні атомів та іонів;
- у кількості, характері та розташуванні точкових дефектів і дислокацій;
- відрізняється рухливість частинок на поверхні;
- спостерігається наявність груп різного хімічного складу;
- поверхні проявляють здатність до концентрування речовин з прилеглих фаз і т. п.

Поверхня розглядається як особливий стан кристалічного тіла.

У мікроскопічному розумінні поверхня кристала – це різкий перехід його об'єму до ідеального вакууму.

Ідеально чистих і гладких поверхонь, як і ідеального вакууму, не існує. Тому вводять поняття атомарно-чистої та атомарно-гладкої поверхні, в якій характерний масштаб нерівностей складає один атомний діаметр.

Для тривалого збереження такої поверхні підтримують надвисокий вакуум із залишковим тиском 10^{-9} - 10^{-10} Па.

Для опису поверхні твердих тіл використовується декілька моделей. Опис поверхні твердих тіл часто здійснюється з використанням моделі ненасичених зв'язків. Наприклад, в елементарному ковалентному напівпровіднику кремнії зниження координаційного числа поверхневих атомів призводить до того, що серед чотирьох тетраедрично розташованих орбіталей кожного

атома, здатних брати участь в утворенні хімічних зв'язків, принаймні одна орбіталь має бути спрямована від поверхні. Це і є обірваний (ненасичений) зв'язок.

Відновлення насиченого характеру зв'язків поверхневих атомів можливо або шляхом адсорбції атомів чи молекул із зовнішнього середовища, або шляхом зміни структури поверхні.

Відновити міцність зв'язку атомів першого шару без зайвого послаблення зв'язків атомів наступних шарів в умовах надвисокого вакууму можна, зокрема, шляхом створення раніше відсутніх зв'язків.

Зонна модель заснована на електронному або енергетичному підході. У цій моделі опис поверхні здійснюється в термінах поверхневих станів, яким відповідають поверхневі електронні енергетичні рівні.

У зонній моделі під поверхневими станами розуміють електронні стани, що просторово локалізовані на межі розділу твердого тіла (напівпровідника) з яким-небудь середовищем (вакуум, газ, інші), мають енергетичне положення поверхневих атомів, а також шляхом зміцнення їх зв'язку поміж собою або з атомами другого шару.

Розрізняють релаксацію та реконструкцію поверхні. Релаксація означає зміщення поверхневої площини по нормалі до поверхні. Релаксація чистої поверхні завжди відбувається у напрямі об'єму кристала, при цьому відбувається посилення взаємодії поверхневих атомів з атомами підкладки.

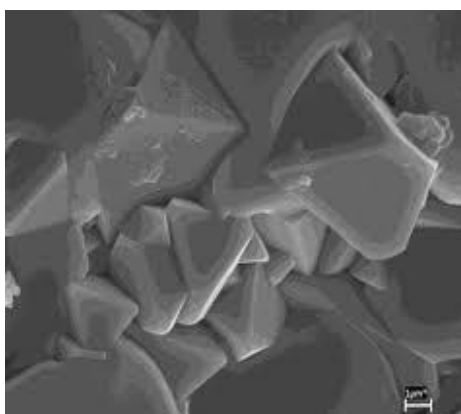


Рисунок 7.1

При реконструкції поверхні спостерігається зміна постійних ґраток. Перебудова структури поверхні твердого тіла супроводжує процеси хемосорбції та десорбції (рис. 7.2).

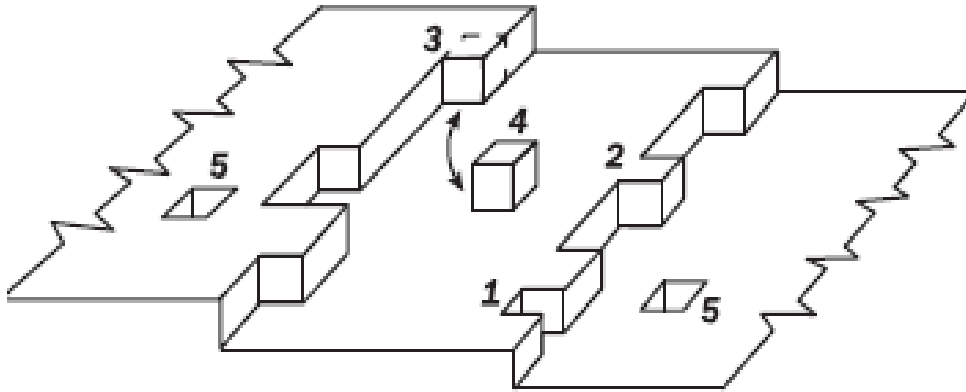


Рисунок 7.2 – Структура поверхні кристала: 1, 2 – злами, 3, 4 – обмін атомами між зламами і адсорбованим шаром, 5 – поверхневі вакансії

В процесі хемосорбції структура поверхні змінюється в одному напрямі, а в процесі десорбції – в іншому.

Статистична модель заснована на хімічному підході. Опис поверхні здійснюється в термінах поверхневих центрів, тобто атомів або груп атомів, що належать поверхні. Поверхневими центрами можуть виступати поверхневі атоми основної ґратки з «обірваним» (вільним) зв'язком; центри, пов'язані з дефектами неоднорідної поверхні на кристалографічних сходинках, в місцях виходу дислокацій; домішки на поверхні. Поверхневий центр завжди локалізований на реальній поверхні твердого тіла та має певну хімічну активність.

Зонна модель заснована на електронному або енергетичному підході. У цій моделі опис поверхні здійснюється в термінах поверхневих станів, яким відповідають поверхневі електронні енергетичні рівні. У зонній моделі під поверхневими станами розуміють електронні стани, що просторово локалізовані на межі розділу твердого тіла (напівпровідника) з яким-небудь середовищем (вакуум, газ, інші), мають енергетичне положення в забороненій зоні напівпровідника та змінюють свій зарядовий стан залежно від положення рівня Фермі на поверхні.

Поверхневі центри бувають двох типів – донорні й акцепторні. Стани донорного типу заряджені позитивно, якщо розташовані вище за рівень Фермі, і нейтральні, якщо розташовані нижче за рівень Фермі. Стани акцепторного типу нейтральні, якщо розташовані вище за рівень Фермі, і заряджені негативно, якщо розташовані нижче за рівень Фермі. Геометрична модель заснована на розгляді геометричних характеристик поверхні.

7.2 АДСОРБЦІЯ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Тверде тіло, на якому відбувається поглинання газів і пари, називається адсорбентом, а адсорбована речовина – адсорбатом. Процес, зворотний адсорбції, називається десорбцією.

Найчастіше величину адсорбції, тобто кількість адсорбованого газу (чи пари), виражають в молях адсорбованої речовини на 1 г адсорбенту. Величина адсорбції цієї речовини тим вище, чим доступніша для цієї речовини поверхня адсорбенту. Тому в якості характеристики твердих тіл приводять величину питомої поверхні, тобто площі поверхні 1 г адсорбенту.



Рисунок 7.3

Молекули можуть адсорбуватися на поверхні двома способами, тобто може мати місце фізична та хімічна адсорбція. У разі фізичної адсорбції взаємодія між поверхнею й адсорбованою молекулою обумовлена міжмолекулярною взаємодією, яка не призводить до розриву або утворення нових хімічних зв'язків. При цьому

адсорбована молекула взаємодіє не з одним центром на поверхні адсорбенту, а з багатьма сусідніми центрами.

У разі хімічної адсорбції (хемосорбції) молекули утримуються на поверхні в результаті утворення хімічного (квазіхімічного), зазвичай ковалентного, зв'язку. Кількість енергії, що виділяється при хемосорбції, як правило, більше, ніж при фізичній адсорбції, і часто дорівнює енергії хімічного зв'язку.

При розгляді взаємодії адсорбатів з поверхнею твердих тіл необхідно враховувати сили тяжіння та сили відштовхування, що швидко збільшуються при зменшенні відстані. Сили тяжіння визначаються взаємодією наступних типів:

- дисперсійною, пов'язаною зі злагодженим рухом електронів в молекулах, що зближуються;
- орієнтаційною, що спостерігається у разі адсорбції полярних молекул на заряджених поверхнях;
- індукційною, пов'язаною з появою наведених дипольних моментів в адсорбованих молекулах або адсорбенті.

При хемосорбції кисню на металах відбувається утворення оксидної плівки. При цьому продукти хемосорбції O_2 відрізняються від відповідних оксидів. Наприклад, WO_3 відновлюється воднем, а сполука, що утворюється при адсорбції кисню на вольфрамі, не реагує з воднем навіть при $1600^\circ C$. У разі хемосорбції також спостерігається перенесення електронів між твердим тілом та адсорбатом і спільне володіння електронами.

На більшості чистих металів навіть при температурах нижче кімнатної утворюється хемосорбований шар кисню. Найбільшу активність при хемосорбції мають перехідні метали, що пов'язано з участю *d*-орбіталей в утворенні адсорбційних зв'язків.

Хемосорбція на напівпровідниках і діелектриках може призводити до насичення обірваних зв'язків шляхом утворення локального хімічного зв'язку на поверхні. До цього ж типу відноситься адсорбція на поверхні іонних твердих тіл, що мають кислотні або основні центри. Утворюється кислотно-основний ковалентний зв'язок з відповідною основою або з газової фази.

7.3 ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Тверді поверхні та якості адсорбентів використовуються для адсорбції газів або рідин, а адсорбційні процеси при цьому протікають на межі розділу тверде тіло – газ (Т/Г) і тверде тіло – рідина (Т/Р). Поверхня твердих тіл геометрично й енергетично неоднорідна. Адсорбційні процеси завжди пов'язані з особливостями структури твердої поверхні.

Тверді адсорбенти можуть мати пори. Тому природа поверхні адсорбенту, розміри та форма його пор впливають на адсорбцію, змінюють її кількісні та якісні характеристики, тобто механізм адсорбції.

Залежно від пористості тверді адсорбенти діляться на дві групи: непористі та пористі. Пористість Π дорівнює відношенню сумарного об'єму пор V_n до загального об'єму адсорбенту $V_{\text{заг}}$, тобто

$$\Pi = V_n / V_{\text{заг}}$$

Таблиця 7.1 – Характеристика адсорбентів

Адсорбенти	Діаметр пор, нм	Питома поверхня, м ² /кг
Непористі	–	1 – 500
Макропористі	> 4,0	(0,5 – 2,0) · 10 ³
Мезопористі	1,2 – 4,0	< 4 · 10 ⁵
Мікропористі	< 1,2	> 4 · 10 ⁵

Поверхня розділу фаз у непористих адсорбентів відповідає контуру твердого тіла. У пористих адсорбентів за рахунок наявності пор ця поверхня значно більша. Часто пористі адсорбенти застосовують у вигляді порошків. Адсорбція на порошкоподібних адсорбентах визначається їх питомою поверхнею.

Питома поверхня пористих порошкоподібних адсорбентів значно перевищує питому поверхню непористих адсорбентів і більшою мірою залежить від поверхні пор, ніж від поверхні, що визначає контур часток. Характеристика непористих і пористих порошкоподібних адсорбентів приведена в табл. 7.1.

Пористість не лише різко підвищує питому поверхню адсорбенту, але й впливає на механізм адсорбції. Адсорбція газів на мікро- і мезопористих адсорбентах істотним чином відрізняється від їх адсорбції на непористих і макропористих адсорбентах, на яких спостерігається мономолекулярна та полімолекулярна адсорбція.

Адсорбція на мікропористих адсорбентах полягає в об'ємному заповненні простору пор, а адсорбція на мезопористих адсорбентах – в капілярній конденсації пари адсорбату.

Адсорбційна місткість мікропор визначається не лише їх питомою поверхнею, але і об'ємом самих мікропор. У разі порошкоподібних адсорбентів відмінність між ними обумовлена лише величиною питомої поверхні.

Частина непорошкоподібних і порошкоподібних дисперсних систем є макропористими адсорбентами. До них відносяться тканини, азбест та ін. Значну частину дисперсних систем і їх продуктів можна віднести донепористих адсорбентів. До них, зокрема, відносяться метали, металеві вироби. У промисловості застосовують мікро- і мезопористі адсорбенти на основі мінеральних речовин і вугільних матеріалів.

Кремнеземні породи природних глин, які належать до групи *f*-люмосилікатів ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) лужних і лужноземельних металів, відносяться до мезопористих адсорбентів, їх використовують у вигляді суспензій, нанесених на фільтруючу основу, що є, зазвичай, тканиною.

До мікропористих мінеральних порошкоподібних адсорбентів відносяться цеоліти, які є лужними (Na, K) і лужноземельними (Ca, Mg), та алюмосилікати, які характеризуються загальною формулою $\text{Me}_n\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{H}_2\text{O})_z$, де Me – іон металу.

Цеоліти можуть бути природні та синтетичні. Найбільшого значення цеоліти набувають в процесі осушення газів і повітря, а також при очищенні рідких продуктів.

В різних галузях широко використовуються вугільні адсорбенти. Вугільні мікропористі адсорбенти отримують високотемпературною обробкою без доступу повітря різного викапного вугілля і інших речовин, багатих вуглецем. Після додаткової обробки паром або інертними газами для очищення пор і введення добавок, що сприяють адсорбції, отримують активоване

вугілля. За рахунок пористості його питома поверхня перевищує $4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, а об'єм пор – $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$.

7.4 ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ І ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ТВЕРДИХ ТІЛ

Поняття про поверхневий натяг і питому вільну поверхневу енергію відносяться до усіх конденсованих систем, у тому числі до твердих тіл. Будь-яке кристалічне тіло має внутрішню та поверхневу енергію. Робота, необхідна для розподілу кристала на окремі частини, визначає внутрішню енергію, яка пропорційна величині, числу зв'язків і їх характеру в об'ємі кристала.

Поверхнева енергія кристала пропорційна його поверхні. Диспергування кристала, що веде до збільшення його поверхні без зміни його об'єму, повинне супроводжуватися збільшенням поверхневої енергії.

Утворення нової поверхні умовно представляється у вигляді двох стадій. На першій стадії після ділення речовини на частини молекули біля поверхні знаходяться в тому положенні, яке вони займали раніше в об'ємі. В процесі другої стадії молекули на поверхні перегруповуються та займають рівноважне положення.

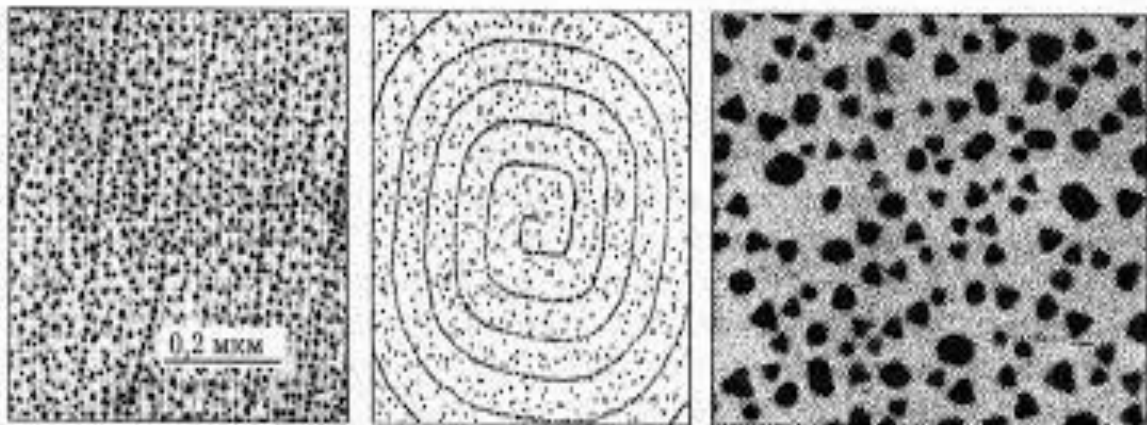


Рисунок 7.4

При цьому, наприклад, поверхневий атом металу може мати від 3 до 9 найближчих сусідів і його енергія збільшується на величину,

пропорційну числу відсутніх зв'язків. Тому енергія поверхневих атомів більша, ніж у атомів усередині. Оцінюючи поверхневу енергію металів в твердому стані, необхідно враховувати також надмірну енергію, що вноситься дефектами ґрат кристалів.

Для переміщення внутрішньої частини кристала на його поверхню необхідно витратити деяку роботу, яка на поверхні перетворюється на потенційну енергію поверхневої частини або надлишок потенційної енергії поверхневого шару. Цей надлишок енергії, віднесений до одиниці поверхні, називається поверхневою енергією або також поверхневим натягом. При утворенні поверхні твердого тіла на межі розділу фаз виникають нерівності, пов'язані з обмеженою рухливістю молекул цих тіл. Тому робота, що витрачається на утворення одиниці поверхні, тобто питома вільна поверхнева енергія, в різних місцях твердої поверхні буде неоднакова. Неоднорідність поверхні твердого тіла позначається і на поверхневому натязі. Як правило вважають, що поверхневий натяг і питома вільна поверхнева енергія твердих тіл чисельно співпадають. Дійсно, при підвищених температурах для твердих тіл має місце рівнозначність понять поверхневої енергії та поверхневого натягу. Але за низьких температур, при малій рухливості атомів твердого тіла поверхневий натяг і поверхнева енергія не будуть рівні кількісно. У зв'язку з цим питому вільну поверхневу енергію та поверхневий натяг твердих тіл має сенс розглядати або в точці, або як деякі усереднені величини. Тому для усіх кристалічних тіл характерна анізотропія їх властивостей у тому числі і поверхневої енергії, значення якої залежить не лише від сил зв'язку частинок кристала, але і від геометричної будови ґрат, прилеглих до цієї поверхні.

Величина поверхневої енергії для різних граней відрізняється. Повна поверхнева енергія кристала визначається сумою поверхневих енергій усіх його граней. Якщо розглядати поверхневу енергію як результат неповноти атомних зв'язків, то очевидно, що мінімальне її значення відповідає найбільш щільно упакованим кристалографічним площинам.

Встановлено, що поверхневий шар чистого металу є наноструктурою, фізичні властивості якої істотно відрізняються від об'ємних властивостей металу, і його товщина не перевищує 10 нм.

Проте розмірні ефекти починають проявлятися при дещо більшій товщині плівки металу, так, що до об'ємної фази прилягає перехідний шар металу. Саме на цьому масштабі розігруються процеси руйнування твердого тіла.

Існує ряд методів визначення поверхневого натягу твердих тіл. Нині відсутній універсальний метод, що дозволяє визначати поверхневий натяг в твердій фазі в широкому діапазоні температур. Кожен з методів практично обмежений або температурою, або величинами, які експериментально визначаються з малою точністю.

У методі нульової повзучості зразок (довгу нитку, фольгу) нагрівають до досить високої температури так, що він починає скорочуватися по довжині під дією поверхневої напруги. До зразка прикладається зовнішня сила, що підтримує незмінною форму зразка. За величиною цієї сили визначають величину поверхневого натягу. Метод застосовний, в основному, до металів. Г. Тамман із співробітниками цим методом визначали поверхневий натяг також аморфних тіл.

Метод руйнування (розколювання) кристалів заснований на ідеї, яка полягає в тому, що робота, витрачена на руйнування кристала, дорівнює поверхневій енергії виниклих при цьому нових поверхонь за умови, що руйнування було крихким. Отримані таким чином значення поверхневої енергії не можуть бути абсолютно достовірними, оскільки деяка, важко контрольована, частина витраченої роботи виділяється у формі тепла при частковій деформації кристалів.

Відомі також метод нейтральної краплі, метод розчинення порошку, метод східців росту кристала з газової фази і його випару, метод кінчного зразка, метод визначення критичного поверхневого натягу на межі розділу фаз з твердим тілом, метод Юрова та інші.

7.5 ПРИРОДА ПОВЕРХНЕВИХ ЦЕНТРІВ

На поверхні твердого тіла можливе існування кислотних та основних центрів Льюїса та центрів Бренстеда.

Кислотний поверхневий центр Льюїса – це такий центр на поверхні, який має вільну орбіталь з високою енергією спорідненості

до пари електронів, тобто є акцептором електронної пари. Тому, коли адсорбована основна молекула (наприклад, NH_3) ділиться з центром своєю електронною парою, відбувається значне зменшення енергії.

Основний поверхневий центр Льюїса має електронні пари на орбіталях з високою енергією, тобто є донором електронної пари. При розподілі електронної пари між поверхневим центром та адсорбованим акцептором також відбувається значне зменшення енергії.

Кислотні поверхневі центри Бренстеда мають тенденцію віддавати протон, а основні центри Бренстеда виступають акцепторами протона. Тверде тіло, наприклад оксид, повинно мати два типи центрів навіть у разі однорідної поверхні. На поверхні оксиду незайняті орбіталі катіонів діють як акцепторні поверхневі стани або кислотні центри Льюїса, а орбіталіонів кисню є донорними поверхневими станами або основними центрами Льюїса. В результаті адсорбції води на поверхні оксиду також можуть виникати два класи центрів, але тепер це центри за Бренстедом.

Наявність адсорбованої води, а також різних типів центрів на поверхні твердих тіл визначає їх електрохімічну та хімічну активність як каталізаторів, в процесах корозії, в електрохімічних процесах, включаючи процеси перенесення електрона на поверхні, у фотоелектро- та фотохімічних процесах і т. п.

Питання для самоконтролю

1. Поясніть поняття «ідеальне кристалічне тіло».
2. Що загального і відмінного в поняттях «атомарно-чиста і атомарно-гладка поверхня»?
3. Поясніть теорію моделі ненасичених зв'язків твердих тіл.
4. Поясніть статистичну модель, що описує будову поверхні кристалів.
5. Як працюють донорні та акцепторні центри поверхні кристалів?
6. Поясніть підходи, на яких заснована зонна модель будови поверхні кристалів.

7. Поясніть поняття поверхневого натягу твердих тіл. В чому особливості його визначення для твердих тіл?

8. Розкажіть про кислотні та основні поверхневі центри Льюїса.

9. Розкажіть про кислотні поверхневі центри та основні центри Бренстеда.

10. Опишіть механізм фізичної адсорбції на поверхні твердих тіл.

11. Опишіть механізм хімічної адсорбції (хемосорбції) на поверхні твердих тіл.

ТЕМА 8 ТВЕРДОФАЗНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

8.1 ТИПИ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічні реакції, що відбуваються за участю одного або декількох твердих тіл – це гетерогенні реакції. Їх називають також твердофазними реакціями. Нижче наведені приклади деяких типових гетерогенних реакцій за участю твердих тіл:

1) реакції окиснення або реакції утворення плівок на поверхні твердих тіл (Т) при їх взаємодії з газом (Г) або рідиною (Р) – $T_1 + \Gamma(P) \rightarrow T_2$:



2) хімічні реакції розкладання солей з утворенням газоподібних продуктів: $T_1 \rightarrow T_2 + \Gamma$:

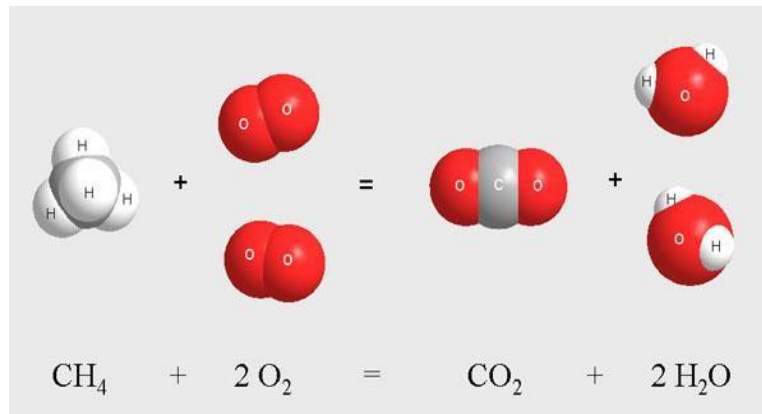
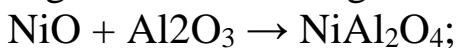
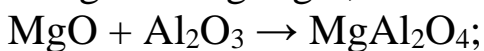
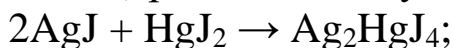


Рисунок 8.1

3) хімічні реакції відновлення оксидів металів вуглецем:
 $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + \Gamma$:



4) реакції утворення шпінелей: $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$:



5) реакції подвійного розкладу твердих речовин:
 $2\text{CuCl} + \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$;
 $\text{AgCl} + \text{NaJ} \rightarrow \text{AgJ} + \text{NaCl}$.

8.2 ОСОБЛИВОСТІ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Твердофазні реакції, що локалізовані в просторі, називаються топохімічними. Топохімічні реакції у вузькому значенні слова характеризуються наявністю твердих тіл як в вихідних компонентах, так і в продуктах реакції. З кінетичної точки зору, до топохімічних відносять також такі реакції, в яких існує відмінність в складі в різних частинах реакційної системи. Такими є реакції, що протікають локально в певних ділянках твердого тіла, і там же локалізується тверда фаза продукту.

Хімічне перетворення в гетерогенних системах не може відбуватися у будь-якій точці простору. Молекулярні перетворення повинні здійснюватися на контакті між фазами. При всіх гетерогенних перетвореннях з'являється реакційна зона, як правило, малої товщини, що розділяє дві області простору, зайнятого речовинами різного складу з різними властивостями. Це так званий фронт реакції. Для протікання реакції необхідно, щоб реагуючі частинки потрапляли в реакційну зону.

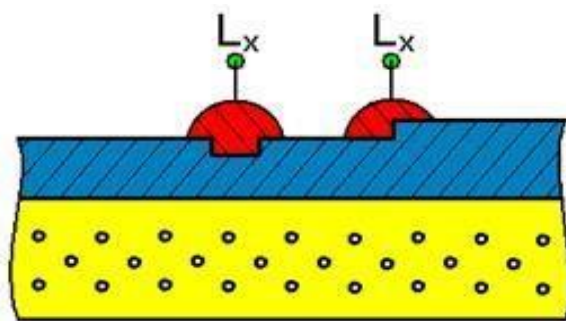


Рисунок 8.2

У зв'язку з цим гетерогенні процеси супроводжують процеси дифузії, які необхідні для перенесення частинок реагуючих речовин в реакційну зону та видалення продуктів реакції.

Поява фронту реакції обумовлена різними причинами, які можна розділити на дві групи. В одних випадках існування фронту реакції викликане відносною повільністю процесів дифузії: чим повільніше відбувається дифузія, тим тонше зона реакції і тим повільніше вона переміщується.

В інших випадках утворення фронту реакції обумовлене хімічними причинами, а саме великою реакційною здатністю атомів або молекул, що знаходяться на поверхні твердого тіла або на поверхні розділу фаз. Якщо фронт реакції викликаний хімічним процесом, то можна говорити про існування реакційної поверхні розділу. Цей термін припускає існування поверхні розділу двох різних фаз, на якій і відбувається хімічна реакція.

У реальних кристалічних системах поверхня, що відділяє дві фази з різними хімічними та фізичними властивостями, має дуже малу товщину, наприклад, близьку до розмірів однієї молекули. Поверхня фази має властивості, абсолютно відмінні від об'ємних властивостей матеріалу. Тому поверхню розглядають як перехідну зону, в якій відбувається істотна перебудова кристалічної упаковки, знижується напруга поміж двома ґратками, змінюється хімічний склад, різні перебудови супроводжуються переміщенням атомів і молекул.

Загальна швидкість гетерогенного перетворення завжди є функцією швидкостей двох процесів: хімічної реакції і дифузії. У більшості процесів швидкості хімічної реакції можна порівняти зі швидкостями дифузії. Часто можна прискорити ту чи іншу групу процесів, якщо знайти спосіб впливу на одну з них. Так, зміна температури t сильніше впливає на швидкість хімічної реакції, оскільки її залежність від температури, як правило, експоненціальна, а залежність швидкості дифузії пропорційна $t^{1,5}$. Для реакцій, які більшою чи меншою мірою лімітуються процесами, що відбуваються на поверхні розділу, можна уникнути лімітуючого впливу концентрації реагуючих речовин, застосувавши спеціальні технологічні прийоми: перемішування рідини або газу, подрібнення або розпил твердого реагенту. У цій групі процесів основну роль завжди грає хімічна взаємодія, оскільки саме вона визначає швидкість усього процесу, і від цього залежить природа хімічного перетворення.

В усіх топохімічних реакціях розглядаються процеси появи та росту зародків, тобто утворень, здатних до росту найдрібніших частинок нової фази. Швидкість топохімічних реакцій зазвичай пропорційна площі поверхні зародків в кожен певний момент часу та залежить від компактності продуктів реакції, оскільки також визначається дифузією компонентів через їх шар. Значний вплив на швидкість топохімічних реакцій чинять дефекти структури. Вони проявляються як у зміні кількості потенційних центрів реакції на поверхні, так і умов для явищ дифузії.

На основі вивчення рухливості іонів в кристалах і на факті існування великого числа твердих фаз виникла теорія Вагнера про взаємодію твердих тіл. Відхилення від стехіометрії, наявність в кристалі домішок або викликаний різними причинами перехід атомів з регулярних вузлів кристала на поверхню або в міжвузля супроводжуються появою вакантних катіонних або аніонних вузлів. Внаслідок вказаної розупорядкованості вдається пояснити дифузію в твердих тілах, здійснювану, зокрема, за допомогою перескоків окремих іонів з вузлів ґрат в найближчі міжвузля та вакантні вузли.

В напівпровідникових кристалах, в яких одночасно можуть мігрувати катіони, аніони й електрони, іонна дифузія відбувається під впливом градієнта концентрації і електричного поля.

8.3 РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

При хімічній дії газів на метали та сплави (при високих температурах) відбувається їх окиснення. Найважливішими агентами, що викликають окиснення, є кисень, оксиди CO, CO₂, SO₂, а також H₂S та інші гази. В результаті хімічної взаємодії металу з цими газами на його поверхні утворюється плівка оксидів. На рис. 8.3 наведена схема процесу утворення оксидної плівки на металі при окисненні киснем повітря.

Основні стадії процесу окиснення металів:

- 1 – іонізація металу та перехід його у формі іонів та електронів в шар оксиду;
- 2 – переміщення іонів металу Meⁿ⁺ і електронів в шарі оксиду;

- 3 – перенесення кисню з газового потоку до поверхні оксиду;
- 4 – адсорбція кисню на поверхні оксиду;
- 5 – перетворення адсорбованого кисню на іони O^{2-} ;
- 6 – переміщення іонів кисню O^{2-} у шарі оксиду;
- 7 – реакція утворення оксиду.

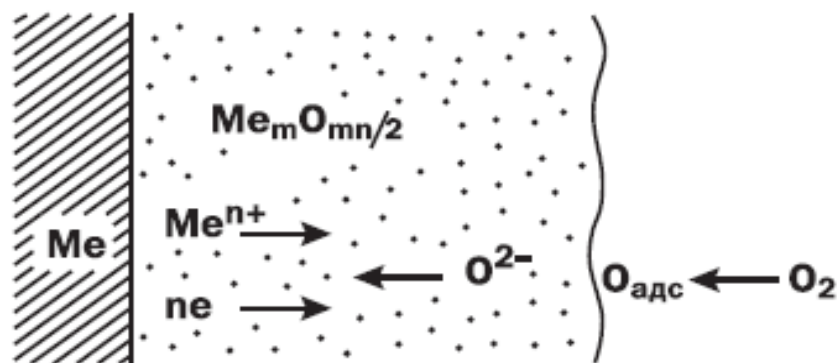


Рисунок 8.3 – Схема процесу утворення оксидної плівки на металі при окисненні киснем повітря

Усі стадії процесу взаємозв'язані та протікають послідовно. Сумарна швидкість процесу визначається швидкістю найповільнішої реакції. Наприклад, якщо повільно протікає стадія 3, то процес лімітується зовнішньою дифузією, якщо стадії 1, 2 або 6 – має місце внутрішньо-дифузійний контроль процесу. Іон металу має менший радіус, ніж відповідний атом металу. Отже, від металу крізь плівку будуть рухатися, в основному, іони металу й електрони. Дифузія іонів кисню відбувається назустріч металу. Іонізація кисню при цьому здійснюється на зовнішній поверхні оксидної плівки. Радіус іонів металів менший, ніж радіус іона кисню. Тому іони металу мають велику рухливість при дифузії та зона росту плівки зрушена до зовнішньої межі.

Дифузія в твердому тілі при температурах нижче за температуру плавлення кристалів може здійснюватися за одним із двох механізмів:

- рух атомів або іонів між вузлами кристалічної ґратки;
- рух атомів або іонів через порожні вузли в ґратах або по дислокаціях і межах зерен.

Перший механізм реалізується при утворенні оксидів, іони металів яких мають невеликі розміри в порівнянні з параметрами ґрат. За таким принципом утворюються плівки ZnO , Al_2O_3 . Другий

механізм вірогідніший у тому випадку, коли можливе утворення оксидів з порожніми вузлами в кристалічній ґратці. За таким механізмом утворюються Cu_2O , FeO .

Щоб зрозуміти механізм окиснення для різних поєднань метал-газ, необхідно знати склад і структуру утворюваних при такому поєднанні стійких сполук, а оскільки більшість реакцій окиснення супроводжуються дифузією іонів, необхідно знати природу дефектів ґратки, які відіграють головну роль в механізмі дифузії.

Якщо металу властиві декілька ступенів окиснення та він утворює з газом ряд сполук, то такі сполуки розташовуються шарами, причому найбагатший газом шар розташовується на поверхні розділу оксид-газ, а найбагатший металом шар прилягає до металевої основи. Так, на поверхні заліза за високих температур можливе утворення наступних оксидів: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .

Ферум оксид FeO (вюстит) має кубічну ґратку. Кристалографічна комірка містить чотири іони Fe^{2+} і чотири іони O^{2-} . У цьому оксиді міститься кисень в кількостях, що перевищують стехіометричні. Розчинений в оксиді кисень іонізується, відбираючи електрони у частини двовалентних іонів феруму Fe^{2+} , які переходять в тривалентні іони Fe^{3+} . Це створює сприятливі умови для дифузії іонів Fe^{2+} і переміщення електронів за допомогою переходу $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$. Оксид заліза Fe_3O_4 (магнетит) має кристалографічну ґратку типу шпінелі. У ґратці на кожен іон Fe^{2+} припадає два іони Fe^{3+} в правильному кристалографічному чергуванні. Fe_3O_4 має електронну провідність. Це пояснюється тим, що чітке чергування іонів $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в структурі оксиду забезпечує легкість переходу електрона від одного катіонного вузла до іншого. При нагріванні в окиснювальному середовищі до 220°C магнетит переходить в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В цьому випадку змінюється склад оксиду Fe_3O_4 на Fe_2O_3 без зміни кристалографічної структури. При нагріванні до $400\text{-}500^\circ\text{C}$ утворюється $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Оксид заліза Fe_2O_3 (гематит) має структуру ромбоєдричної ґратки. Гематит існує в широкому інтервалі температур, але вище 1100°C частково дисоціює.

Якщо два метали сплаву взаємодіють з газом X або один метал взаємодіє з двома газами X і Y (чи з газом складу XY), то утворюються складні продукти реакції, які можуть існувати на поверхні металу у

вигляді гетерогенної суміші або окремих шарів; можливо також утворення нової подвійної сполуки. Сполука, що утворилася в надлишку, може «нав'язати» свою структуру усій сукупності продуктів реакції, причому другорядні компоненти «вбудовуються» в ґрати основного. Разом з цим у ряді систем ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{MnO}$ та ін.) утворюються тверді розчини з необмеженою розчинністю. У цих випадках періодичність ґратки майже не порушується. Проте, якщо два метали мають різні валентності, вихідна решітка стає менш досконалою.

8.4 РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ЙОГО ОКСИДІВ

Одні й ті ж за хімічною природою гетерогенні реакції залежно відомо в процесу та структури вихідної фази, а також продуктів реакції можуть протікати по різному та лімітуватися різними чинниками. Типовими та в той же час найбільш складними в цьому відношенні є реакції відновлення заліза з його оксидів.

Процеси відновлення заліза характеризуються послідовністю перетворень вищих оксидів в нижчі та потім в метал. За температури вище 570°C процес відновлення проходить послідовно через східці утворення усіх оксидів і відповідних їм кристалічних ґраток: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{FeMe}$.

Впорядкована перебудова ґраток зберігається недовго через зміни питомих об'ємів при фізичному перетворенні утворення нової подвійної сполуки.



Рисунок 8.4

Напруга, що розвивається, порушує суцільність кристалічних агрегатів і викликає їх розподіл за зонами спряження фаз. Виникає міжфазна поверхня, на якій розвивається адсорбція газу. Таким чином, реакційна поверхня просувається углиб твердого тіла, переміщуючи перед собою зону фазових перетворень.

У разі дифузійного гальмування процесу, коли швидкість доставки відновника та видалення продуктів перевищує швидкість твердофазної дифузії, процес відновлення оксидів протікає зонально. На поверхні зерна, де концентрація газу-відновника максимальна, розвивається реакційна зона, що відповідає кінцевим стадіям відновлення, а в глибших шарах, де його концентрація менша, розвиваються зони, відповідні початковим стадіям відновлення. Зональне відновлення характерне для щільних (заздалегідь відпалених або спечених) матеріалів.

Коли дифузія усередині зразка не є лімітуючою, процес відновлення реалізується ступінчасто. При ступінчастому відновленні углиб зерна просувається реакційна зона, що відповідає межі розділу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, і лише після її зникнення в результаті повного переходу оксиду заліза (III) в змішаний оксид (II), (III) на поверхні зерна утворюється та розвивається углиб друга реакційна зона $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$.



Рисунок 8.5

Після зникнення цієї реакційної зони з'являється та просувається вглиб зразка остання реакційна зона $\text{FeO} \rightarrow \text{FeMe}$. Також можливий дещо інший ступінчастий режим відновлення, який

розвивається в усьому об'ємі зразка без локалізації реакційної зони. Цей режим можливий при зовнішньо дифузійному контролі та за умови рівнодоступності мікрочастинок зразка газу-відновникові. Цей режим вдається спостерігати при відновленні нещільних, рихлих зразків, а ще таких, що розбухають в процесі відновлення.

8.5 РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ ШПІНЕЛЕЙ

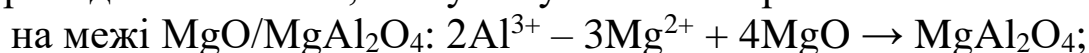
Тверді тіла, як правило, не взаємодіють один з одним при звичайній температурі. Необхідний нагрів, часто до 1000-1500°C.

При взаємодії кристалів MgO і Al_2O_3 , тісно дотичних по загальній площині, в результаті відповідної теплової дії на межі розділу кристалів виникає шар шпінелі $MgAl_2O_4$. При порівнянні структури $MgAl_2O_4$ із структурами MgO і Al_2O_3 виявляються одночасно ознаки схожості та відмінності. І MgO , і шпінель мають найщільнішу кубічну упаковку іонів оксигену, тоді як Al_2O_3 – спотворену гексагональну найщільнішу упаковку. Як в Al_2O_3 , так і в шпінелі іони Al^{3+} займають октаедричні позиції, а іони Mg^{2+} – октаедричні позиції в MgO , але тетраедричні в $MgAl_2O_4$. На першій стадії утворюються зародки $MgAl_2O_4$. Значні структурні відмінності вихідних речовин і продукту ускладнюють зародкоутворення, оскільки структурна перебудова, що здійснюється при цьому, вимагає розриву наявних зв'язків та утворення нових, а також міграції атомів на відстань, яка на атомному рівні може бути дуже значною. Іони Mg^{2+} в MgO і Al^{3+} в Al_2O_3 розміщуються в регулярних вузлах ґраток, і їх переміщення в сусідній незайнятий вузол відбувається з великими труднощами. Тільки за високої температури іонам надається тепла енергія, достатня для того, щоб той або інший іон міг покинути свою нормальну позицію в ґратці та почати дифундувати через кристал. Таким чином, утворення зародків $MgAl_2O_4$ вимагає деякого перегрупування іонів оксигену в місці локалізації майбутнього зародка й одночасно взаємного обміну іонів Mg^{2+} і Al^{3+} через поверхню розділу двох кристалів.



Рисунок 8.6

Для того, щоб реакція розвивалася далі та товщина шару $MgAl_2O_4$ збільшувалася, потрібна зустрічна дифузія іонів Mg^{2+} і Al^{3+} через вже наявний шар шпінелі до нових реакційних поверхонь. При цьому з'являються вже дві такі поверхні: одна відділяє MgO від $MgAl_2O_4$, а інша – $MgAl_2O_4$ від Al_2O_3 . Механізм реакції між MgO і Al_2O_3 , що включає зустрічну дифузію іонів Mg^{2+} і Al^{3+} через шар продукту з наступною взаємодією на межах, що розділяють продукт і реагенти, – це механізм Вагнера. Для підтримки електронейтральності назустріч кожним трьом іонам Mg^{2+} , що дифундують до однієї межі, повинні рухатися два іони Al^{3+} до другої межі. Реакції, що проходять на межах, можуть бути описані рівняннями:



на межі $MgAl_2O_4/Al_2O_3$: $3Mg^{2+} - 2Al^{3+} + 4Al_2O_3 \rightarrow 3MgAl_2O_4$,
які при підсумовуванні дають рівняння процесу в цілому:
 $4MgO + 4Al_2O_3 \rightarrow 4MgAl_2O_4$.

На межі шпінель/ Al_2O_3 утворюється в три рази більше продукту, ніж на межі MgO /шпінель. Отже, перша межа повинна зрушуватися в три рази швидше, ніж ліва. У тих системах, де межі можна легко спостерігати, вони можуть слугувати зручними природними мітками, що дозволяють стежити за розвитком реакції. Нагадаємо, що зміщення мітки при дифузійних процесах носить назву ефекту Кіркендалла.

8.6 ЧИННИКИ, ЩО ОБУМОВЛЮЮТЬ ШВИДКІСТЬ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ

Швидкість твердофазних реакцій у великій мірі залежить від трьох наступних чинників:

- площі контакту між реагуючими твердими фазами, а отже площі поверхні реагентів;
- швидкості зародкоутворення нової фази;
- швидкостей дифузії іонів у фазах-учасниках реакції, особливо у фазі продукту реакції.

Площа поверхні однієї і тієї ж кількості (маси) твердої речовини може змінюватися в щонайширших межах залежно від того, знаходиться ця речовина у вигляді монокристала чи у вигляді грубого або тонкого порошку. Інакше кажучи, площа поверхні залежить від розміру частинок.

Площа поверхні реагуючих речовин чинить найсильніший вплив на швидкість реакції, оскільки збільшення загальної поверхні взаємодіючих частинок збільшує і сумарну площу контактуючих поверхонь (площу контакту). Реальна площа безпосереднього контакту взаємодіючих частинок завжди менше сумарної поверхні частинок речовини. Утворення продукту взаємодії двох твердих тіл можна розділити на дві стадії – утворення зародків і їх наступний ріст. Зародкоутворення відбувається легше (швидше) в тих випадках, коли продукт реакції структурно близький хоч би до одного з реагентів, оскільки це зменшує число структурних перебудов, необхідних для утворення зародків. Зокрема, при взаємодії MgO і Al_2O_3 утворена шпінель має упаковку іонів оксигену, схожу на

упаковку в MgO. Тому зародки шпінелі можуть утворюватися на поверхні MgO, при цьому оксигенова підгратка на межі MgO/шпінель залишається майже безперервною. Така схожість (іноді лише часткова) фази (шпінелі), що зароджується, і фази підкладки (MgO) полегшує зародкоутворення.

Для тих твердофазних реакцій, зародкоутворення яких засноване на структурній схожості фаз, усі явища орієнтаційного зародкоутворення можна розділити на два типи – топотаксичні та епітаксiальні. Обидва ці різновиди вимагають структурної відповідності двох фаз. У разі епітаксiальних реакцій така відповідність спостерігається тільки безпосередньо на поверхні розділу фаз.

Готовність до утворення зародка нової фази залежить також від структури конкретної поверхні контакту реагуючих фаз. У більшості випадків структура поверхні не може бути однаковою для усього кристала в цілому. Реакційна здатність кристалів на окремих ділянках їх поверхні, що розрізняються за структурою, також різна. Реакційна здатність твердих тіл значною мірою залежить також від наявності дефектів структури. Наявність таких дефектів кристалічної структури, як вакансії, міжвузлові іони, дислокаційні трубки, різко прискорює дифузію.

Питання для самоконтролю

1. Які реакції відносять до топохімічних? Наведіть приклади.
2. Поясніть терміни «реакційна зона» та «фронт реакції» щодо топохімічних реакцій.
3. Які чинники впливають на швидкість топохімічної реакції?
4. Поясніть механізм окиснення металів і сплавів.
5. Поясніть механізм реакцій відновлення металів з оксидів.
6. Назвіть особливості механізму утворення шпінелей.
7. Назвіть особливості перебігу топотаксичних і епітаксiальних реакцій.
8. Яким чином дефекти кристалічних ґраток впливають на швидкість топохімічних реакцій?

ТЕМА 9 АМОΡФНІ ТВЕРДІ ТІЛА

9.1 АМОΡФНИЙ І СКЛОПОДІБНИЙ СТАН ТВЕРДИХ ТІЛ

Аморфні тверді тіла (від старогрецької α «не-» і $\mu\omicron\rho\rho\eta$ «вид, форма») – це речовини у конденсованому стані, атомна структура яких має ближній порядок і не має дальнього порядку, характерного для кристалічних структур. Вони мають порівняно з кристалічними тілами того ж хімічного складу більш високий запас енергії.

На відміну від кристалів аморфні речовини не тверднуть з утворенням кристалічних граней і мають ізотропію властивостей, тобто не виявляють різних властивостей в різних напрямках.

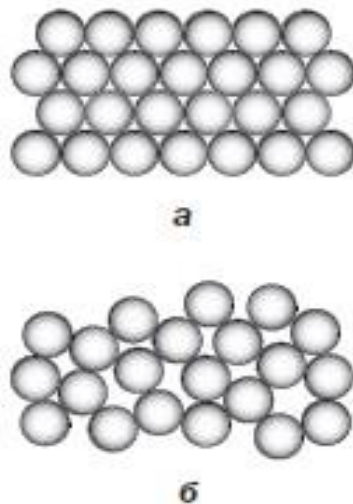


Рисунок 9.1 – Порівняння атомарної структури кристалів (а) і аморфних тіл (б)

Відомі аморфні модифікації багатьох елементів періодичної системи – бору, миш'яку, сурми, селену, а також інших (Bi, Ga, Zn, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Ni, Al). При взаємодії хімічних елементів утворюються склоподібні сполуки, що веде до величезного розмаїття систем з неперіодично організованою структурою.

Аморфні тверді тіла можуть перебувати в двох станах – аморфному та склоподібному. Поняття «аморфний твердий стан» ширше в порівнянні з поняттям «склоподібний стан». Скло завжди аморфне, але не завжди аморфні речовини – стекла. Наприклад,

високодисперсні порошки, що є продуктами осадження з водних розчинів, можуть бути аморфними, але їх не можна називати склою. Аморфний стан багатьох речовин отримується за високої швидкості твердіння (охолодження) рідкого розплаву або при конденсації пари на охолоджену помітно нижче за температуру плавлення поверхню – підложку, а також шляхом аморфізації кристалічних речовин, наприклад, бомбардуванням пучком іонів. Аморфні речовини не мають певної точки плавлення. При підвищенні температури стабільно-аморфні речовини поступово розм'якшуються та вище температури склування переходять в рідкий стан. Речовини, що зазвичай мають полікристалічну структуру, але сильно переохолоджені в процесі тверднення, можуть тверднути в аморфному стані, а при подальшому нагріванні або з плином часу – кристалізуватися.

Склоподібний стан – це метастабільний стан речовини, в якому елементи кристалізації спостерігаються лише в дуже малих кластерах. Зазвичай це переохолоджений розчин, в якому формування кристалічної твердої фази ускладнено. Оборотною властивістю переходу зі склоподібного стану в розплав і з розплаву в склоподібний стан, тобто склування, є характерною особливістю, яка відрізняє склоподібний стан від інших аморфних станів. Практично будь-яка речовина з розплавленого стану може бути переведена в склоподібний. Речовина, здатна перейти в склоподібний стан, характеризується критичною, тобто мінімально допустимою швидкістю охолодження, при якій вона після охолодження оборотна для переходу в склоподібний стан. Деякі розплави склоподібних речовин не потребують для цього швидкого охолодження. Однак, такі речовини, як металомісткі розплави, потребують дуже швидкого охолодження, щоб уникнути кристалізації.

Один з найважливіших параметрів, що характеризує процес переходу в склоподібний стан – температура склування. Чим вона вища, тим в більш широких температурних межах існує скло без зміни форми. У склоподібний стан здатні переходити речовини з будь-яким типом хімічного зв'язку. Зокрема, склоутворювальні оксиди SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 мають змішаний іонний і ковалентний характер зв'язків. Але, незалежно від хімічного складу та температурної області затвердіння, скло має фізико-механічні

властивості твердого тіла, зберігаючи здатність оборотного переходу зі склоподібного стану в рідкий. В умовах існуючого в аморфних твердих тілах ближнього порядку можливе виникнення енергетичних зон. Більшість стекол за електричними властивостями є діелектриками, зокрема, силікатні стекла, але є аморфні метали й аморфні напівпровідники.

9.2 СИЛІКАТНІ СТЕКЛА

Термін «склоподібний стан» зобов'язаний своїм походженням склу – широко застосовуваному неорганічному матеріалу, який знаходиться в аморфному метастабільному стані. Три головні види неорганічного силікатного скла: содово-вапняне (содове), калійно-вапняне (поташне), калійно-свинцеве (свинцеве). Базовий метод отримання силікатного скла полягає в плавленні суміші кварцового піску (SiO_2), соди (Na_2CO_3) або поташу (K_2CO_3) і вапна (CaO). Головна складова частина скла (70-75 %) – кремній діоксиду (SiO_2). Кальцій оксид (CaO) робить скло хімічно стійким і підсилює його блиск. Частка оксидів лужних металів натрію (Na_2O) або калію (K_2O) складає 16-17 %.

Важливим параметром, який необхідно враховувати при отриманні й експлуатації скла, є в'язкість склоутворюючих компонентів. Від цього параметра залежить вибір температури розплаву та часу, протягом якого сировина нагрівається до отримання однорідного розплаву. Щоб якість продукції була високою, необхідно рафінувати розплав, тобто видалити з нього бульбашки газу. Чим нижче в'язкість, тим легше йде рафінування.

Поташне скло більш тугоплавке, тверде, не таке пластичне та здатне до формування, проте має сильний блиск. Свинцеве скло (або кришталь) досить м'яке та плавке, але доволі важке, відрізняється сильним блиском і високим коефіцієнтом світлозаломлення, розкладаючи світлові промені на всі кольори райдуги та викликаючи гру світла.

9.3 МЕТАЛІЧНІ СТЕКЛА

Електричний опір аморфних металів значно вище, ніж опір кристалічних металів, і в певних температурних діапазонах характеризується слабкою залежністю від температури, а іноді навіть убуває зі збільшенням температури. При аналізі особливостей опору аморфних металів виділяють три групи:

- простий метал – простий метал;
- перехідний метал – металоїд;
- перехідний метал – перехідний метал.

Металічні стекла групи простий метал – простий метал відрізняються низьким питомим опором (менше 100 мкОм/см). З ростом температури опір різних матеріалів даної групи може як зростати, так і зменшуватися.

Опір матеріалів групи перехідний метал – металоїд лежить в діапазоні $100\text{-}200 \text{ мкОм/см}$. Мінімальне значення опору при температурі близько 300°C . Температурний коефіцієнт опору до $\sim 150 \text{ мкОм/см}$ позитивний, а потім стає негативним.

Деякі аморфні сплави проявляють властивість надпровідності, зберігаючи при цьому хорошу пластичність. Основним способом отримання металевих стекел є швидкісне охолодження розплаву, в результаті якого він переходить в твердий стан, уникнувши кристалізації. Відомі технології, що дозволяють отримувати аморфні метали в формах порошку, тонкого дроту, тонкої стрічки, пластинок. Для отримання пластинок масою до кількох сотень міліграмів крапля розплаву з великою швидкістю вистрілюється на охолоджувану мідну плиту, швидкість охолодження при цьому досягає 10^9 град./с . Для отримання тонких стрічок шириною від долей розмірів частинок до десятків міліметрів розплав видавлюється на охолоджену поверхню, яка швидко обертається. Для отримання дротів товщиною від одиниць до сотень мікрон розплав протягується по трубці через охолоджуючий водний розчин (швидкість охолодження при цьому становить $10^4\text{-}10^5 \text{ град./с}$) або струмінь розплаву потрапляє в охолоджуючу рідину, яка знаходиться на внутрішній стороні барабану, де утримується за рахунок відцентрової сили.

Розроблено сплави з малою критичною швидкістю охолодження, що дозволило створювати об'ємні металічні стекла. Перспективним є застосування в різних галузях корозійно-стійких аморфних сплавів. В оборонній промисловості при виробництві захисних броньованих огорож використовуються прошарки з аморфних сплавів на основі алюмінію для погашення енергії пробиваючого снаряду за рахунок високої в'язкості руйнування таких прошарків. Завдяки своїм магнітним властивостям аморфні метали використовуються при виробництві магнітних екранів, зчитуючих головок аудіо- та відеомагнітофонів, пристроїв запису та зберігання даних в комп'ютерній техніці, трансформаторів та інших пристроїв. Низька залежність опору деяких аморфних металів від температури дозволяє використовувати їх в якості еталонних резисторів.

9.4 АМОΡФНІ (СКЛОПОДІБНІ) НАПІВПРОВІДНИКИ

Оскільки аморфні тверді тіла мають ближній порядок, можна говорити про наявність зонної структури, відмінної від зонної структури кристалічних тіл. Деякі речовини в аморфному стані проявляють властивості напівпровідників. В аморфних (склоподібних) напівпровідниках може мати місце як електронна, так і іонна провідність. Найбільш вивчені елементарні тетраедричні аморфні напівпровідники – германій і кремній, халькогенідні – сплави сульфідів, телуридів, селенідів різних металів, наприклад, As-S-Se, As-Ge-Se-Te, As-Sb-S-Se, Ge-Pb-S, оксидні, наприклад, V₂O₅-P₂O₅-BaO, V₂O₅-P₂O₅-Li₂O, V₂O₅-P₂O₅-Ag₂O, а також інші.

Аморфні Ge і Si найчастіше отримують іонним випаровуванням в різних воденьвмісних атмосферах, а також дисоціацією газів SiH₄, GeH₄, що в них містяться, у високочастотному розряді. Халькогенідні аморфні напівпровідники отримують охолодженням розплаву або випаровуванням у вакуумі. Аморфні (склоподібні) напівпровідники мають слабку чутливість по відношенню до домішок і малу рухливість носіїв струму, характерним чином взаємодіють з різним випромінюванням, знаходять різноманітне

застосування – в оптичному приладобудуванні, в електрофотографії, в світлореєструючих середовищах для голографії, в фото-, електронно- і рентгенорезисторах. Плівки аморфного кремнію й інші елементарні аморфні напівпровідники використовуються для виготовлення сонячних батарей, для різних перетворювачів зображень.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть галузі застосування корозійностійких аморфних сплавів.
2. Назвіть особливості будови аморфних тіл.
3. В яких станах можуть перебувати тверді аморфні тіла?
4. За яких фізичних умов досягається аморфний стан твердих тіл?
5. Якими особливостями характеризується склоподібний стан твердих тіл?
6. Поясніть поняття «температура склування».
7. Дайте характеристику аморфних металів (металічних стекол).
8. Назвіть види аморфних стекол типу «метал-металоїд» і «метал-метал».
9. Аморфні напівпровідники, їх властивості та методи отримання.
10. Области застосування аморфних напівпровідників.

Практична робота № 1

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМИ ТВЕРДОФАЗНИХ КРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ МІКРОСКОПІЧНОГО АНАЛІЗУ

Мета роботи: розглянути будову оптичного мікроскопа та 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 світлопільної мікроскопії. Стереоскопічний мікроскоп МБС-10 – це пристрій, який дає збільшене зображення об’ємних предметів, а також тонких і прозорих об’єктів (рис. 1.8).

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

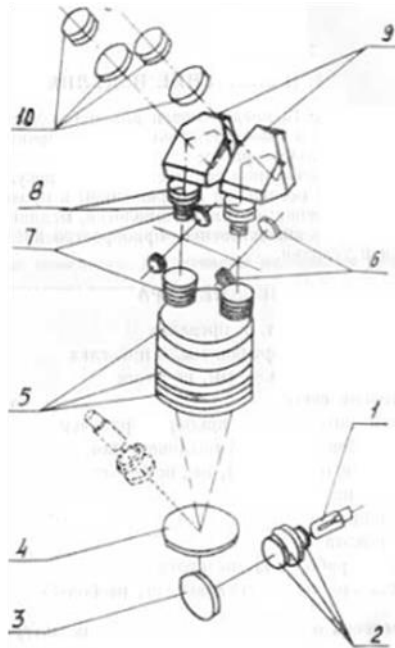


Рисунок 1.8 – Схема оптичної системи мікроскопа:

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

Дзеркало, яке має плоску або вигнуту поверхню, закріплене в рухомому тримачі. Якщо джерело світла слабке, 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) та 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 кратках (\times) залежно

від характеристик системи об'єктив/окуляр. Деякі стереомікроскопи мають об'єктиви, здатні плавно змінювати величину збільшення в діапазоні $0,75\times-7,5\times$. Відповідно, загальна величина збільшення мікроскопа з окуляром $10\times$ буде змінюватися від 7,5 до 75 крат, а з окуляром $25\times$ – 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. 1.2.

Таблиця 1.2 – Збільшення мікроскопа

Номер від об'єктива a	Номер від окуляра b	Загальна величина збільшення N

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 канальцем. У місті з'єднання спостерігається реакція, а по краях канальця – 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 $400\times$. 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. 1.9, а, 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. 1.9, г, д).



а



б



в



г



д

Рисунок 1.9 – Кристали різної природи та форми

Оформлення звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Стислий виклад теоретичних основ роботи.
3. Схеми С-подібних кривих для сталей перлітного, бейнітного і мартенситного класів.
3. Мікроструктури сталей різних класів.

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?

Практична робота № 2

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 %-ий розчин сульфатної кислоти; 1 %-ий розчин кальцію хлориду; 1 %-ий розчин калій хлориду; розчин аміаку; 1 %-ий розчин натрію гідрофосфату; 1 %-ний розчин амонію молібдату в нітратній кислоті; 1 %-ий розчин фосфатної кислоти; 1 %-ий розчин барію нітрату; 1 %-ий 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 та хімічний зв'язок мікрочастинок у кристалах, залежність властивостей кристалічних тіл різного хімічного складу від їх будови.

Кристалохімія тісно пов'язана з хімією, кристалофізикою та 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 та електронів). Переліченими методами

досліджують метали та сплави, тверді прості речовини – неметали, мінерали, неорганічні й органічні сполуки, полімери, аморфні матеріали, рідини, гази.

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.

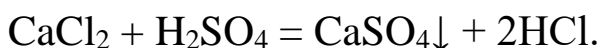
Кристалохімія мінералів відіграє суттєву роль у розв'язанні проблем синтезу речовин із заданими властивостями, що дуже важливо для створення нових матеріалів, які застосовують у сучасній техніці.

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.

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

2. Для утворення кристалів кальцію сульфату використовують 1 %-і 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. 2.7), а саме:



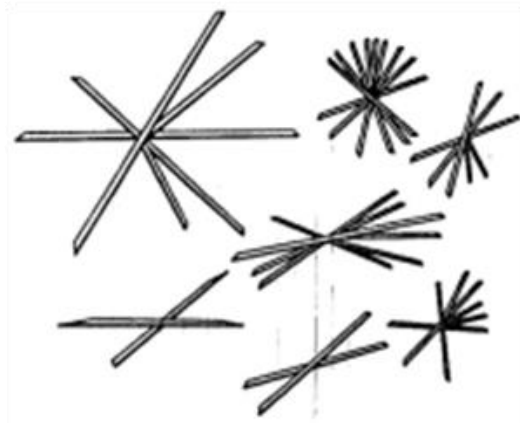
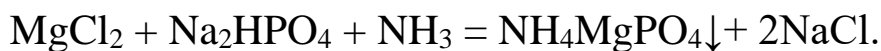


Рисунок 2.7 – Форма кристалів кальцію сульфату

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 %-им розчином фосфорнокислого натрію, спостерігаючи таку реакцію:



Кристали фосфорно-амонійно-магnezіальної солі мають вигляд коробочок, кришечок, зірок або крил (рис. 2.8).

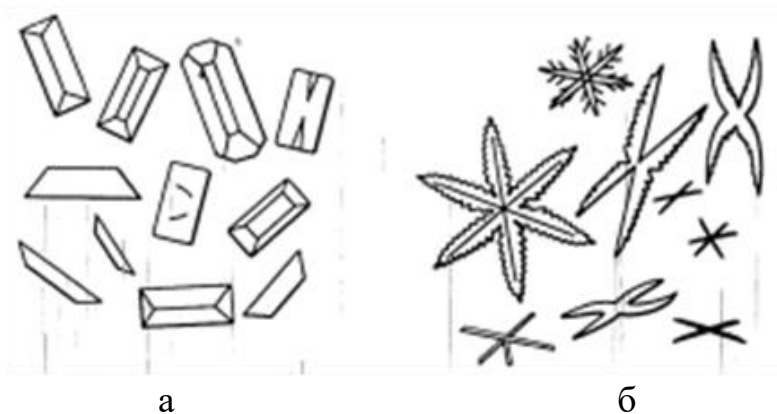


Рисунок 2.8 – Форма кристалів фосфорно-амонійно-магnezіальної солі при повільній кристалізації (а); при швидкій кристалізації (б)

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. 2.9). Реакція проходить за таким складним рівнянням:

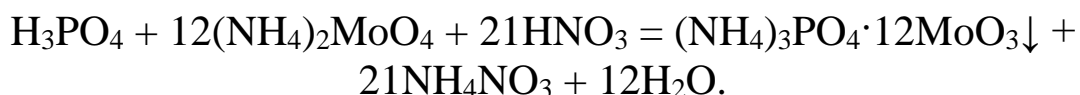


Рисунок 2.9 – Форма кристалів амонійно-фосфорного молібдату

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. 2.10), а саме:

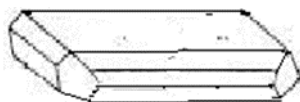
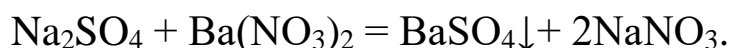


Рисунок 2.10 – Різні типи кристалів бариту (барію сульфату)

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?

Практична робота № 3

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 N розчин сульфатної кислоти; 1 %-ий розчин заліза (III) хлориду; 10 %-ий розчин заліза (II) хлориду; 10 %-ий розчин гексаціанофериту (II) калію (жовтої кров'яної солі); 10 %-ий 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 та 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 та молекулами слабкі. Це ребра кристалів, вершини кутів і місця з дефектами. На цій стадії

утворюються зародки нової фази, унаслідок їх контакту з вихідною речовиною та 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 її 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. 3.15).

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 супроводжуються виділенням енергії за таким рівнянням:

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

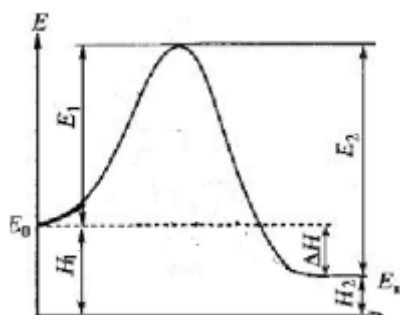


Рисунок 3.15 – Зміни енергії в гетерогенній системі внаслідок топохімічної реакції: E_1 – витрати енергії в прямій реакції; E_2 – витрати енергії при зворотному перебігу; ΔH – кількість теплоти, отриманої системою; H_1 , H_2 – ентальпія вихідних і кінцевих продуктів відповідно

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 « \rightarrow » показує зменшення маси тіла при розчиненні.

Порядок виконання роботи

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

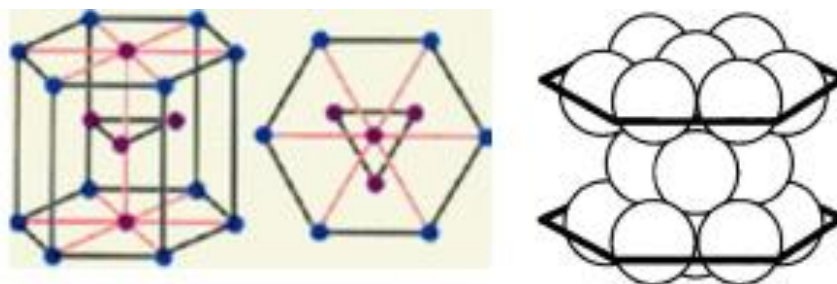
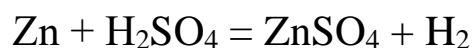
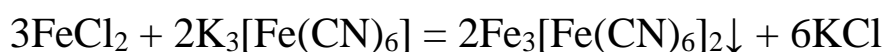


Рисунок 3.16 – Кристалічна гратка цинку об'ємна, гексагональна, щільно упакована; на середній площині між основами має три іони (атоми)

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

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

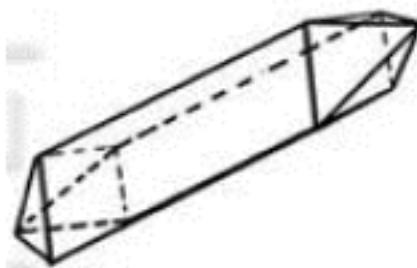
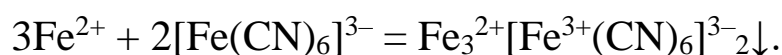
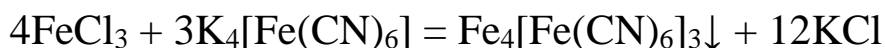


Рисунок 3.17 – Монокристали гексаціаноферату (III) феруму (II), що мають форму олівця

Описати спостереження і їхні результати внести в табл. 3.7.

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

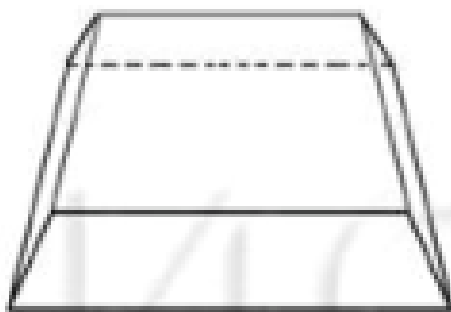
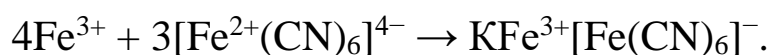


Рисунок 3.18 – Монокристали гексаціаноферату (II) калію-феруму (III), що мають форму зрізаної піраміди

Описати спостереження і дані занести до табл. 3.7.

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

Таблиця 3.7 – 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> вилугування металів, цементация

Практична робота № 4

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 р.). 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 багатокomпонентної системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою (адсорбентом). Молекули можуть перерозподілятися на поверхні системи двома способами: шляхом фізичної та хімічної адсорбції. Якщо взаємодія між поверхневими компонентами й 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

$$\Gamma = \frac{M - (m_1 + m_2)}{S_{1,2}} \quad (4.1)$$

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

$$\Gamma = \frac{M - (C_1 V_1 + C_2 V_2)}{S_{1,2}} \quad (4.2)$$

де C_1 і C_2 – рівноважні концентрації компонентів в об'ємі фаз, 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

$$\Gamma = \frac{M - c_1 V_1}{S_{1,2}} \quad (4.3)$$

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:

$$\Gamma = f(P_S) \quad (4.4)$$

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

Якщо в систему вводять другий компонент, то згущення вільної енергії на 1 см^2 поверхневого шару

$$\psi_S = \sigma_{1,2} + \mu_1 \Gamma_1 + \mu_2 \Gamma_2 \quad (4.5)$$

де μ_1 і μ_2 – хімічні потенціали компонентів;

Γ_1 і Γ_2 – відповідні величини адсорбції.

Тоді стосовно багатоконпонентної системи в загальному вигляді

$$\psi_S = \sigma_{1,2} + \sum i \mu_i \Gamma_i \quad (4.6)$$

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

$$\psi_S = \sigma_{1,2} + \mu \Gamma \quad (4.7)$$

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

$$\frac{d\psi_S}{d\Gamma} - \frac{d\sigma}{d\Gamma} - \mu - \Gamma \cdot \frac{d\mu}{d\Gamma} = 0 \quad (4.8)$$

Отже, якщо

$$\mu = \frac{d\psi}{d\bar{A}}, \text{ то } -\frac{d\sigma}{d\Gamma} = \Gamma \cdot \frac{d\mu}{d\Gamma} \quad (4.9)$$

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

$$\mu = RT \cdot \ln C + \mu_0 \quad (4.10)$$

Перемноживши обидві частини рівняння (4.9) на похідну $\frac{d\Gamma}{d\mu}$, отримуємо рівняння Гіббса, тобто

$$-\frac{d\sigma}{d\Gamma} = \Gamma$$

Після таких підстановок:

$$\mu = RT \cdot \ln C = RT \frac{dC}{C} \quad (4.11)$$

маємо нові залежності, а саме:

$$-\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT} = \Gamma \text{ та } -\frac{d\sigma}{d\ln C} \cdot \frac{1}{RT} = \Gamma \quad (4.12)$$

$$\frac{dP_s}{d\ln C} \cdot \frac{1}{RT} = \Gamma \quad (4.13)$$

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

$$\frac{d\sigma}{dC} \leq 0, G_1 > 0 \text{ і } \Gamma > 0,$$

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. 4.5). Поверхнево-активні речовини можуть давати значне зниження поверхневого натягу в міжфазному поверхневому шарі.

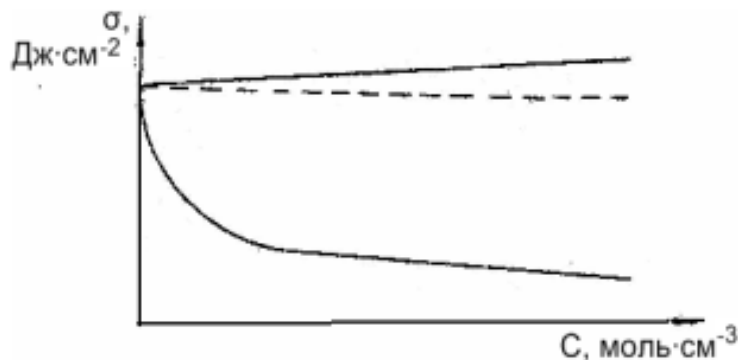


Рисунок 4.5 – Графік залежності поверхневого натягу від концентрації речовини в міжфазному поверхневому шарі

Якщо $T = \text{const}$, то на твердій поверхні встановлюється рухома рівновага між адсорбованими молекулами та 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:

$$V_A = K_A \cdot C(1 - X) \quad (4.14)$$

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

$$V_D = K_D \cdot X \quad (4.15)$$

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

Як свідчать рівняння (4.14), (4.15), 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

$$V_A = V_D \text{ і } K_A \cdot C(1 - X) = K_D \cdot X \quad (4.16)$$

Звідси

$$X = \frac{K_A C}{K_D + K_A C} \quad (4.17)$$

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

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{C + \alpha} \quad (4.18)$$

Вираз (4.18) і є рівнянням адсорбції Ленгмюра. Це рівняння відповідає гіперболічній залежності (рис. 4.6), асимптота якої $\Gamma = \Gamma_{max}$.

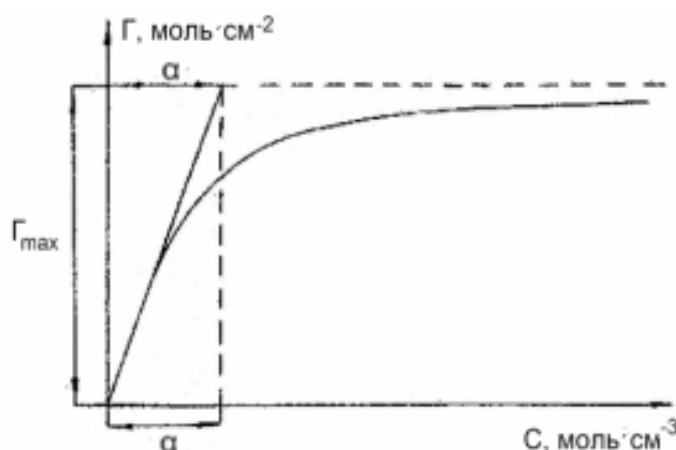


Рисунок 4.6 – Графік залежності адсорбції поверхнево-активних речовин від концентрації розчинів (ізотерма Ленгмюра)

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

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max}}{\alpha} \cdot C \quad (4.19)$$

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

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

$$\Gamma = k \cdot P \quad (4.20)$$

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:

$$\Gamma = b \cdot V_m \cdot A = b \cdot kP^{1/n} \quad (4.21)$$

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

Рівняння Ленгмюра справедливе для однорідних поверхонь, тобто значною мірою ідеалізує та 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:

$$A = k \cdot C^{1/n} \text{ або } A = k \cdot P^{1/n} \quad (4.22)$$

Значення сталих величин знаходять графічним методом, логарифмуючи рівняння таким чином, аби воно відповідало ізотермі у вигляді прямої лінії (рис. 4.7).

Коефіцієнт пропорційності k у рівнянні Фрейндліха визначають експериментально. Логарифмічні рівняння мають такий вигляд:

$$\lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg C + \lg k \quad (4.23)$$

В описі речовин, адсорбованих з розчину, стосовно речовин, адсорбованих з газу

$$\lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg P + \lg k \quad (4.24)$$

$$\frac{x}{m} = a \cdot C^n \quad (4.25)$$

$$\frac{x}{m} = a \cdot P^n \quad (4.26)$$

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

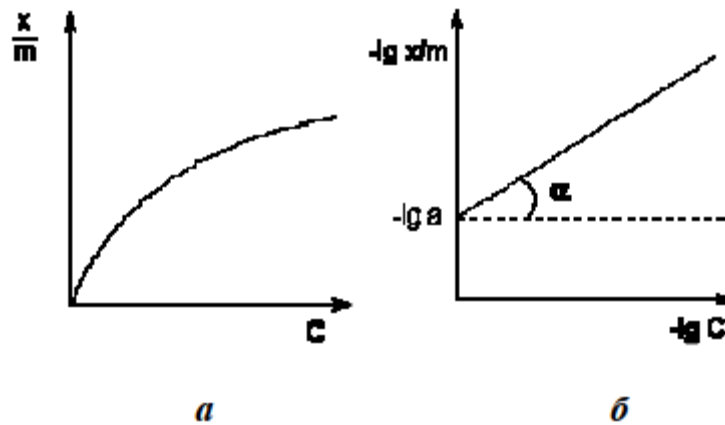


Рисунок 4.7 – Ізотерма адсорбції Фрейндліха у звичайних (а) та в логарифмічних (б) координатах

Поверхня твердих тіл геометрично та енергетично неоднорідна. Тверді адсорбенти можуть мати пори, розміри та 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 $0,5-30 \text{ м}^2/\text{г}$), 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 $1-500 \text{ м}^2/\text{г}$.

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 флотаційних процесах.

Порядок виконання роботи

Взяти дві попередньо зважені фарфорові чашки. В одну внести 1 г неорганічного волокнистого полімеру – азбесту (з питомою поверхнею $15-30 \text{ м}^2/\text{г}$), 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 і 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

Задача 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:

$$\lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg C + \lg k$$

Отже,

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

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

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

$$1/n = 3,6.$$

Задача 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:

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

$$1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \quad - \quad X$$

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:

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

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?

Практична робота № 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ОСНОВА РОЗЧИНЕННЯ ТВЕРДОФАЗНИХ СОЛЕЙ

Мета роботи: ознайомлення з особливостями взаємодії твердої розчинної речовини та 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 %-ий 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. 5.14).

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.

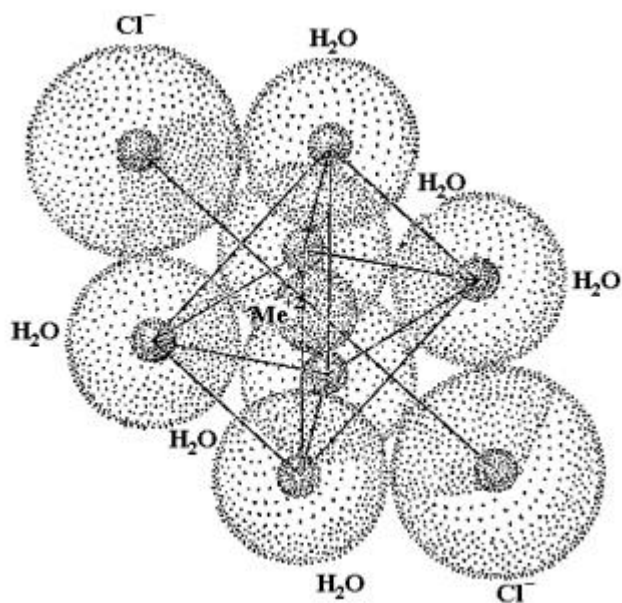


Рисунок 5.14 – Структура першої сольватної оболонки гідрату іона металу в концентрованому водному розчині

Явище сольватації віддзеркалює процес фізико-хімічної взаємодії, передусім, між розчиненою речовиною та 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, різьче 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, міжйонні 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. 5.15).

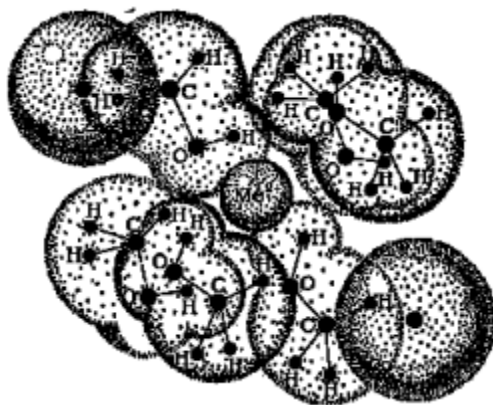


Рисунок 5.15 – Модель сольватації двозарядних катіонів з молекулами метанолу

Коли ж катіони перехідних металів вступають у часткову ковалентну взаємодію з молекулами розчинника, то відбувається тригональне перекручення їх октаедричної оболонки. На двох протилежних гранях октаедрів 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. 5.16).

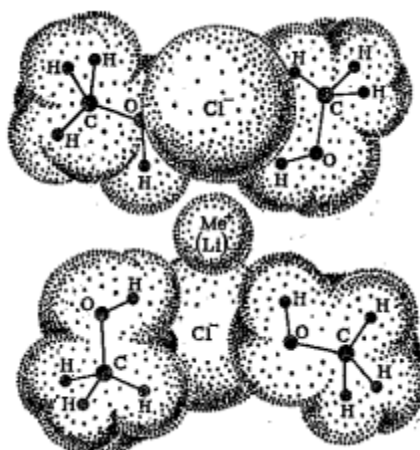


Рисунок 5.16 – Модель сольватації іона в метанольних розчинах

Коли молярна концентрація $\text{CM} > 2$ моль/л, то катіони Cu^{2+}

будуть оточені октаедрично чотирма молекулами H_2O й двома іонами Cl^- , а Cd^{2+} – тетраедрично 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 тетраедра, якщо $C_M > 2-3$ моль/л, і октаедр, коли $C_M < 2$ моль/л.

Експерименти з розчинами електролітів у спиртах, формаїді, диметилформаїді підтверджують припущення про наявність у них близької координації сольватних оболонок. За літературними даними іон Li^+ у метанолі має тетраедричне оточення та перебуває в місці перетину сіток водневих зв'язків між молекулами спиртів, сильно згинаючи їх (див. рис. 5.16). Отже, найбільш вірогідна модель сольватації двозарядних катіонів у спиртах, формаїді та диметилформаїді – це октаедр (див. рис. 5.15). Він утворюється внаслідок того, що катіони розташовуються в центрі трикутників, утворених трьома функціональними групами OH^- верхнього та трьома групами OH^- нижнього шару сіткової структури спиртів або формаїду. Передбачається, що аніони Cl^- розміщуються на протилежних гранях октаедрів 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 та 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:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{роз}} + \Delta H_S^\pm \quad (5.1)$$

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 (5.1) для опису розчинів будь-яких концентрацій, а саме:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{кр}} + \Delta H_{sm}^\pm \quad (5.2)$$

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 ΔH_{sm}^\pm ускладнюється та 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 (5.1) 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 %-ий 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 табл. 5.1 за поданою нижче формою.

Таблиця 5.1 – 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	J ₂ (крист.), вода, гексан		

Практична робота № 6

ВИВЧЕННЯ ДЕФЕКТІВ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ 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 та 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 Шоттки. 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 Шоттки – основний тип стехіометричних дефектів у галогенідах лужних і 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 Шоттки (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 щільно упакованих 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 та 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. 6.6), бачимо їхній

вплив на щільність кристалів. Дефекти Шотткі сприяють зменшенню щільності, а при виникненні дефектів Френкеля вона залишається незмінною.

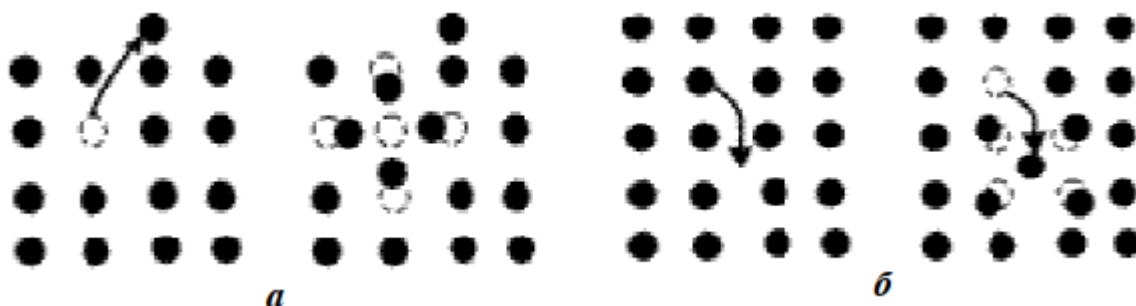


Рисунок 6.6 – Типи дефектів: а – Шотткі (вихід частинок з вузла ґратки на поверхню кристала); б – Френкеля (вихід частинок з вузла ґратки в міжвузля кристала)

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 Шотткі 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 та 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 K і тиск $101,3\text{ kPa}$. Тепловий ефект реакції, що відповідає стандартним умовам, позначають як ΔH_{0298} .

Порядок виконання роботи

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

2. Розв'язати перелічені нижче задачі.

1) Розрахувати тепловий ефект ΔH_{0298} такої хімічної реакції:

$\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$, використовуючи довідкові дані про величину стандартної ентальпії (теплоти утворення речовин) ΔH_{0298} . Назвати тип реакції (екзо- чи ендотермічна).

2) Визначити, як зміниться ентропія (ΔS), коли хімічним процесом є така реакція перетворення твердої речовини:

$\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$.

3) Розрахувати показник ΔS_{0298} 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_{0298} .

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 ($\Delta G_{0,298}$) в процесі такої реакції: $\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$, використовуючи довідкові дані термодинамічних параметрів (енергії Гіббса) утворення речовин. Чи можливий мимовільний перебіг цієї хімічної реакції за стандартних умов?

Розв'язування:

За стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$) енергію Гіббса $\Delta G_{0,298}$ 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:

$$\Delta G_{0,298}(\text{NaOH}, \text{т}) = -381,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{0,298}(\text{Na}_2\text{O}) = -378 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{0,298}(\text{H}_2\text{O}, \text{р}) = -237 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді

$$\begin{aligned} \Delta G_{0,298} &= 2\Delta G_{0,298}(\text{NaOH}, \text{т}) - [\Delta G_{0,298}(\text{Na}_2\text{O}, \text{т}) + \Delta G_{0,298}(\text{H}_2\text{O}, \text{р})] = \\ &= 2 \cdot (-381,1) - [-378 + (-237)] = -147,2 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Величина $\Delta G_{0,298}$ виявилась від'ємною, тому мимовільний перебіг реакції можливий.

Відповідь: $\Delta G_{0,298} = -147,2 \text{ кДж}$; 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.

Література

1. Дяченко С. С. Матеріалознавство : підручник / С. С. Дяченко, І. В. Дощечкіна, А. О. Мовлян, Е. І. Плешаков. Харків : Вид-во ХНАДУ, 2007. 440 с.
2. Афтанділянц Є. Г., Зазимко О. В., Лопатько К. Г. Матеріалознавство [Електронний ресурс] : підручник. Київ : Вища освіта, 2012. 548 с.
3. Бабак В. П. Конструкційні та функціональні матеріали / В. П. Бабак, Д. Ф. Байса та інш. К. : Техніка, 2003. 344 с.
4. Куцова В. З., Ковзель М. А., Носко О. А. Леговані сталі та сплави з особливими властивостями : підручник. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2008. 348 с.
5. Гапонова О. П., Будник А. Ф. Сталі та сплави з особливими властивостями : навч. посіб. Суми : Сумський державний університет, 2014. 240 с.
6. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Матеріалознавство» для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти зі спеціальності 132 Матеріалознавство / Укл.: Лисенко О. Б., Калініна Т. В. Кам'янське, ДДТУ, 2019. 70 с.
7. ДСТУ 7806:2015. Прокат із легованої конструкційної сталі. Технічні умови. Поправка № 2 (ІПС № 5-2023). Чинний від 2023-05-01. Вид. офіц. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2023. 46 с.
8. ДСТУ 3953-2000 (ГОСТ 5950-2000). Прутки, штаби та мотки з інструментальної легованої сталі. Загальні технічні умови [Електронний ресурс]. З Поправкою (ІПС № 8-2002). На заміну ГОСТ 5950-73 ; чинний від 2001-07-01. Вид. офіц. Київ : ДЕРЖСТАНДАРТ УКРАЇНИ, 2021. 51 с.
9. ДСТУ ISO 683-17:2008. Сталі термооброблені, леговані та автоматні. Частина 17. Підшипникові сталі (ISO 683-17:1999, IDT). Чинний від 2010-01-01. Вид. офіц. Київ : ДЕРЖСПОЖИВСТАНДАРТ УКРАЇНИ, 2013. 16 с.
10. Лебедева Н. Ю. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Термічна обробка» [Електронний ресурс]. Миколаїв : НУК, 2007. 32 с.

11.Методичні вказівки та завдання до лабораторних робіт та контрольної роботи з дисципліни «Сталі та сплави з особливими властивостями» для студентів спеціальності 8.090101 «Прикладне матеріалознавство» денної та заочної форми навчання [Електронний ресурс] / Укл.: О. В. Климов, Ю. І. Кононенко. Комп'ютерна графіка – О. В. Іващенко. Запоріжжя : ЗНТУ, 2004. 82 с.

12.Методичні вказівки та завдання до лабораторних робіт та контрольної роботи з дисципліни «Машинобудівні матеріали» для студентів спеціальності 8.090101 «Прикладне матеріалознавство» денної та заочної форми навчання [Електронний ресурс] / Укл.: О. В. Климов, Ю. І. Кононенко. Запоріжжя : ЗНТУ, 2007. 106 с.

Зміст

Тема 1. Симетрія твердих тіл	4
1.1 Симетрія кристалів	4
1.2 Типи елементарних комірок	7
1.3 Симетрія в квазікристалах	10
Тема 2. Хімічні зв'язки в твердих тілах	12
Тема 3. Елементи кристалохімії	19
3.1 Загальні положення	19
3.2 Структури найщільнішої упаковки	21
3.3 Опис структурних типів кристалічних твердих тіл	26
3.4 Розрахунок атомних (іонних) радіусів і міжтомних відстаней	33
3.5 Структури найщільнішої упаковки	34
Тема 4. Зонна структура та електропровідність твердих тіл	36
Тема 5. Дефекти в кристалах	44
5.1 Розмірна класифікація дефектів	45
5.2 Точкові дефекти	46
5.3 Вакансії в металах і металічних сплавах	48
5.4 Вакансії у кристалах з іонним хімічним зв'язком	50
5.5 Вакансії в ковалентних кристалах	51
5.6 Стехіометричні і нестехіометричні дефекти	51
5.7 Дефекти власного розупорядкування	53
5.8 Домішкові асоційовані дефекти	54
5.9 Центри забарвлення	55
5.10 Лінійні дефекти	56
5.11 Плоскі дефекти	58
5.12 Вплив дефектів на властивості кристалічних твердих тіл	58
Тема 6. Дифузія в кристалах	61
Тема 7. Особливості структури і властивостей поверхні твердих тіл	69
7.1 Моделі поверхні кристалів	69
7.2 Адсорбція на поверхні твердих тіл	72
7.3 Особливості адсорбції на поверхні твердих тіл	74
7.4 Поверхнева енергія і поверхневий натяг твердих тіл	76
7.5 Природа поверхневих центрів	78

Тема 8. Твердофазні хімічні реакції	81
8.1 Типи твердофазних реакцій	81
8.2 Особливості топохімічних реакцій	82
8.3 Реакції окиснення металів і сплавів	84
8.4 Реакції відновлення заліза з його оксидів	87
8.5 Реакції утворення шпінелей	89
8.6 Чинники, що обумовлюють швидкість твердофазних реакцій	91
Тема 9. Аморфні тверді тіла	93
9.1 Аморфний і склоподібний стан твердих тіл	93
9.2 Силікатні стекла	95
9.3 Металічні стекла	96
9.4 Аморфні (склоподібні) напівпровідники	97
Практична робота № 1. Дослідження форми твердофазних кристалів на основі мікроскопічного аналізу	99
Практична робота № 2. Вивчення різних видів кристалохімічної структури твердих речовин	104
Практична робота № 3. Дослідження особливостей твердофазних хімічних реакцій	109
Практична робота № 4. Вивчення особливостей адсорбції на поверхні твердих тіл	115
Практична робота № 5. Фізико-хімічна основа розчинення твердофазних солей	126
Практична робота № 6. Вивчення дефектів кристалічної ґратки твердих речовин	136
Література	143

Навчальний посібник

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Укладачі: ГЛУШКОВА Діана Борисівна
БАЙДАЛА Владислава Юріївна

Відповідальний за випуск

Глушкова Д. Б.

В авторській редакції

Комп'ютерна верстка

Байдала В. Ю.