

## **Лекція 6. Агрегатний стан речовини. Кристалічні та аморфні тіла. Типи кристалічних ґраток**

### **План**

1. Агрегатні стани речовин.
2. Аморфна речовина
3. Кристалічна речовина
4. Кристалічна ґратка. Типи кристалічних ґраток.

### **1. Агрегатні стани речовин.**

Залежно від зовнішніх умов речовина може перебувати в одному з чотирьох агрегатних станів: газоподібному, рідкому, твердому та стані плазми. Для кожного агрегатного стану речовини характерний певний рух одних частинок відносно інших і ступінь їхньої впорядкованості в системі, що залежить від типу взаємодії частинок між собою. Сили притягання частинок ( атомів, молекул, іонів) в усіх випадках мають електричну природу. Перехід речовини з одного агрегатного стану в інший обов'язково супроводжується зміною її структури зі збереженням сталого стехіометричного складу.

**1.1. Газоподібний стан** характеризують наявністю молекул або атомів, що хаотично рухаються. Сили міжмолекулярної взаємодії виявляються в газах лише в разі наближення молекул одна до одної на дуже короткі відстані. Газ не має форми, а займає весь об'єм замкнутої системи. Слабка міжмолекулярна взаємодія зумовлює малу густину газів, а також їхню здатність до безмежного розширення і створення тиску на стінки посудини, заповненої газом. Стан газу характеризують його температурою, тиском і об'ємом.

**1.2. Стан плазми** утворюється за надвисоких температур 105–107°C. Речовина внаслідок величезної енергії зіткнення атомів і молекул перетворюється на суміш позитивних іонів, електронів і деяких елементарних частинок. Хаотичний рух частинок максимальний, немає форми. Речовина перебуває в стані плазми у космічних тілах (зірки, Сонце, міжзоряна речовина). В земних умовах плазма виникає в блискавках, електричній дузі, також плазму отримують у лабораторіях під час дослідження термоядерних процесів. Особливістю плазми є те, що, незважаючи на загальну електронейтральність, вона часто буває неоднорідною щодо внутрішнього розподілу зарядів, у ній легко виникають коливання зарядів. Унаслідок цього плазма є джерелом електромагнітного випромінювання.

**1.3. Речовина в рідкому стані** може бути у вигляді молекул або йонів. У рідинах відстань між молекулами значно менша, ніж у газах, тому сили взаємодії між молекулами чи йонами виявляються значно більше. Ці сили

достатні для того, щоб чинити опір невпорядкованому переміщенню частинок, проте недостатні для усунення переміщення одних частинок щодо інших. Біля кожної частинки в рідині на однакових відстанях є однакові сусідні частинки. Тому говорять про ближній порядок – місцеву впорядкованість у розташуванні частинок у просторі. Наприклад, структура рідкої води нагадує структуру льоду, молекули H<sub>2</sub>O сполучені водневими зв'язками, і для більшості з них зберігається тетраедричне оточення. Хоча частинки в рідкому стані зв'язані, вони можуть вільно переміщатися по об'єму, тому рідина не має форми.

**Для рідкого стану** характерні ізотропія – однакові властивості у всіх напрямках, і плинність – здатність легко змінювати свою форму під дією малих навантажень. У рідин сильно виражена самодифузія – безперервний перехід молекул з місця на місце. Фізико-хімічні властивості рідин залежать від природи частинок, які їх утворюють, і від інтенсивності взаємодії частинок між собою. Мала стисливість рідин і порівняно висока їхня густина свідчать про наявність досить значних сил міжмолекулярної взаємодії і наближають рідини до твердих тіл. У разі охолодження рідина може переходити в твердий стан з упорядкуванням (утворюється кристалічна речовина) чи без упорядкування внутрішньої структури (аморфні речовини). Твердий і рідкий стани називають конденсованим станом речовини. Твердий стан речовини найпоширеніший: 95 % речовин є твердими. Його характеризують дуже малі відстані між частинками, які за значенням є того ж порядку, що й розміри частинок. Енергія взаємодії частинок велика і не дає змоги частинкам вільно рухатись. Тому тверді речовини мають власну форму й об'єм. Густина твердої речовини висока. Хімічні реакції в твердій речовині відбуваються дуже повільно. Залежно від характеру розміщення частинок у просторі тверде тіло може існувати у кристалічному чи аморфному стані.

## **2. Аморфна речовина**

Аморфна речовина не має періодичної структури, а лише ближній порядок. Внаслідок цього аморфні речовини не мають сталої температури плавлення (натомість, є інтервал розм'якшення), їхні фізичні властивості ізотропні.

Аморфні речовини трапляються у двох формах:

- 1) однорідного компактного матеріалу, одержаного за умов переохолодження рідини;
- 2) дисперсного матеріалу (порошку), який відрізняється від полікристалічного стану тим, що не має певної точки плавлення.

В аморфному стані перебувають скло, смоли (синтетичні й природні), віск, більшість гідроксидів перехідних металів, більшість полімерів. Твердий аморфний матеріал, одержаний за умов переохолодження рідини, називають склом.

Різні види скла використовують у побуті, будівельній промисловості, для виготовлення оптичних інструментів, оптичних волокон. Більшість речовин у твердому стані має кристалічну будову.

### **3. Кристалічна речовина**

Для кристалічного стану характерний строго визначений порядок розміщення частинок (атомів, іонів, молекул) у всьому об'ємі, тобто так званий далекий порядок. Кристалічна речовина має впорядковану періодичну структуру. Цим визначена зовнішня форма твердих речовин у вигляді багатогранника – кристала. Далекі порядок зумовлює анізотропію кристалічної речовини – зміну властивостей (теплопровідності, в'язкості, твердості, коефіцієнта заломлення світла) у різних напрямках кристала. У кристалічних речовинах атоми, іони або молекули можуть перебувати лише в певних точках простору, які називають вузлами кристалічної ґратки. Частинки в кристалах виконують лише теплові коливання поблизу стану рівноваги. Кристалічні речовини можуть існувати у вигляді моно-, ди- або полікристалів. Поодинокі кристали (монокристали) іноді трапляються в природі, частіше їх отримують штучно. Більшість кристалічних тіл є полікристалами – агрегатами величезної кількості дрібних, по-різному орієнтованих кристаликів, причому форма всього полікристала неправильна, а форма дрібних, складових кристалів – правильна.

Кристал (монокристал) – це тверде тіло (багатогранник), обмежене плоскими поверхнями – гранями, що перерізаються у вершинах і прямолінійних ребрах.

### **4. Кристалічна ґратка**

**Кристалічна ґратка** – характерне для кристала розміщення атомів, іонів чи молекул, які періодично повторюються у трьох напрямках (по осях  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Просторові ґратки трактують як побудовані з елементарних комірок. Елементарна комірка – це паралелепіпед найменшого об'єму, який можна виділити в кристалічній ґратці і повторенням якого в просторі можна отримати цю кристалічну ґратку. Форму кристалів вивчає кристалографія. Кристалічні ґратки описують за допомогою кристалографічних осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Можливість вивчати внутрішню будову кристалів з'явилась у ХХ ст. з відкриттям 1912 р. дифракції рентгенівських променів, на якій ґрунтується рентгеноструктурний аналіз. Рентгеноструктурний аналіз є головним методом дослідження будови твердих тіл. У деяких випадках також використовують дифракцію електронів (електронографію) та нейтронів (нейтронографію). За природою частинок, що утворюють кристали, і характером зв'язків між ними розрізняють чотири типи кристалічних ґраток: атомні, іонні, металеві та молекулярні. У вузлах атомних кристалічних ґраток розміщені атоми однакових або різних елементів, які

зв'язані ковалентним зв'язком. Прикладами таких речовин є алмаз, силіцій, окремі карбіди, силіциди, бориди. Будова атомних кристалів визначена типом гібридизації орбіталей атомів, які є в їхньому складі, і напрямленістю цих зв'язків. Речовини з атомними кристалічними ґратками мають високу твердість, тугоплавкі, малолеткі, практично нерозчинні у жодному розчиннику. Іонні кристалічні ґратки побудовані з протилежно заряджених іонів, між якими діють сили електростатичного притягання. Іони можуть бути прості ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) або складні ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Внаслідок ненасиченості й ненапрявленості йонного типу зв'язку йонним кристалам властиві великі координаційні числа. Іонні ґратки притаманні більшості солей, деяким оксидам та гідроксидам ( $\text{NaF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  тощо). Ці сполуки мають високі температури плавлення, малу леткість, високу твердість. Часто будова йонних кристалів визначена розмірним чинником, тобто співвідношенням радіусів різнойменно заряджених іонів. Металева ґратка складається з позитивно заряджених іонів, між якими порівняно вільно переміщуються спільні електрони. Такі речовини мають високі електро- і теплопровідність, пластичність. Будова металевих кристалів відповідає принципу найщільнішої укладки, тому координаційні числа в них високі. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розміщені молекули, зв'язані слабкими міжмолекулярними зв'язками. Прикладами можуть бути всі неметали (крім вуглецю, силіцію, бору), органічні сполуки з нейонними зв'язками, деякі неорганічні сполуки. Структура кристалів, що утворені неполярними молекулами, зумовлена дисперсійною взаємодією (наприклад, тверді водень і гелій). У сполуках, які містять групи  $\text{H-F}$ ,  $\text{H-O}$ ,  $\text{H-N}$ , структура кристалів визначена, переважно, водневими зв'язками. Такі речовини мають невелику твердість, легкоплавкі й леткі. Є речовини, у кристалах яких наявні декілька видів взаємодії між складовими частинами. У деяких неорганічних сполуках (наприклад,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnS}$ ) зв'язок між частинками у вузлах кристалічної ґратки частково йонний і частково ковалентний. Атоми Карбону у графіті в одних напрямках сполучені ковалентними зв'язками, а в інших – металевим, тому графіт має шарувату структуру. Такі ґратки розглядають як проміжні між іонними й атомними або між атомними й металевими. Характеристикою будь-якої кристалічної ґратки є її енергія, тобто енергія, яку треба затратити на віддалення складових частин кристалічної ґратки на безмежно далекі відстані, тобто на переведення кристала в газоподібний стан. Найбільша енергія кристалічної ґратки характерна для йонних і атомних кристалів, менша – для металевих і ще менша – для молекулярних кристалів. Трапляються випадки, коли одна й та ж речовина залежно від умов може утворювати різні кристалічні форми. Це явище називають

поліморфізмом (або алотропією), а форми існування речовини – поліморфними модифікаціями. Прикладами поліморфних модифікацій вуглецю є алмаз, графіт, карбін; кілька поліморфних модифікацій утворює також сірка (ромбічна, моноклінна, пластична). Існування різних речовин в однаковій кристалічній формі називають ізоморфізмом, а речовини – ізоморфними модифікаціями. Прикладами ізоморфних речовин є алюмокалієві  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  і хромокалієві  $Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  галуни. Атоми чи йони ізоморфних речовин здатні заміщувати один одного в кристалічних ґратках з утворенням змішаних кристалів, що є твердими розчинами заміщення. Проте жоден реальний кристал не має ідеальної будови. Дослідження будови реальних кристалів дало змогу виявити, що в будь-якому кристалі завжди дещо порушена чітка періодичність ідеальної просторової ґратки. Недосконалості кристалічної ґратки називають дефектами структури. Кількість і тип цих дефектів впливають на деякі властивості кристалічних речовин. Дефекти структури бувають електронні й атомні.

Кристалічна ґратка — геометрично правильне розміщення атомів (йонів, молекул), властиве речовині, що перебуває в кристалічному стані.

Кристалічні ґратки. Атомні, молекулярні та йонні кристали.

У кристалічних речовинах атоми, молекули та йони розташовані упорядковано, на певних відстанях. Таке закономірне розташування частинок у кристалах називають кристалічною ґраткою. В залежності від того, які частинки знаходяться в вузлах цієї ґратки, розрізняють йонні, атомні та молекулярні кристалічні ґратки. Відомі також і металічні кристалічні ґратки.

**Йонні кристалічні ґратки** характерні для сполук з йонним типом хімічного зв'язку. У вузлах таких ґраток знаходяться протилежно заряджені йони. Сили міжйонної взаємодії досить значні, тому речовини з таким типом кристалічної ґратки є нелеткими, твердими, тугоплавкими, їх розчини та розплави проводять електричний струм. Типовими представниками таких сполук є солі, наприклад, натрій хлорид ( $NaCl$ ). Його кристалічні ґратки утворені йонами Натрію  $Na^+$  та йонами Хлору  $Cl^-$ , які по чергово розміщуються у вузлах ґраток (мал. 17). Йони утримуються один з одним силами притягання, і кристал солі є ніби єдиним цілим.



а

б

в

г

Рис .1. Типи кристалічних ґраток: а — атомні; б — йонні; в — металічні; г — молекулярні

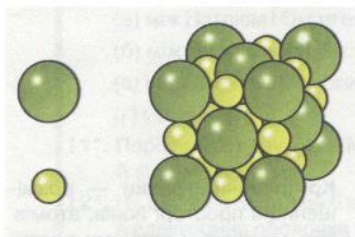


Рис 2. Схема зображення йонних кристалічних ґраток натрій хлориду

Оскільки в кристалі сили притягання поширюються однаково в усіх напрямках, йони Натрію і Хлору сполучаються дуже міцно, хоча кожний із них не зафіксований нерухомо. Йони безперервно здійснюють теплові коливання навколо свого положення в ґратках. Міцність йонних кристалів залежить також і від заряду та радіуса йонів. Однак їх поступальний рух уздовж ґраток не відбувається, тому всі речовини з йонним зв'язком за стандартної температури — тверді (кристалічні), з досить високою температурою плавлення і ще вищою — кипіння. Молекул у йонних кристалах немає, є тільки йони. Лише у газуватому стані (пара) натрій хлорид існує у вигляді молекул NaCl. Подібно до натрій хлориду майже всі солі, основні оксиди, гідроксиди складаються не з молекул, а з йонів.

Хімічні формули йонних сполук передають лише співвідношення позитивно і негативно заряджених йонів у кристалічних ґратках. Йонні сполуки в цілому електронейтральні. Наприклад, згідно з формулою йонного кристала  $\text{CaF}_2$  співвідношення позитивно заряджених йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і негативно заряджених йонів  $\text{F}^-$  у ґратках дорівнює 1:2. Оскільки кожен два позитивні заряди  $\text{Ca}^{2+}$  нейтралізуються двома негативними зарядами  $2\text{F}^-$ , то речовина  $\text{CaF}_2$  — електронейтральна.

**Атомні кристалічні ґратки** характерні для сполук із ковалентним типом хімічного зв'язку. У вузлах таких ґраток знаходяться окремі атоми, між якими існує ковалентний зв'язок. Усі зв'язки є рівноцінними та міцними, тому речовини з таким типом кристалічної ґратки характеризуються великою твердістю, високими температурами плавлення, хімічною інертністю. Такий тип кристалічної ґратки характерний для алмазу, силіцій(IV) оксиду, бору.

У кристалі алмазу кожний атом Карбону сполучений ковалентними зв'язками з чотирма сусідніми атомами Карбону, тобто утворює чотири спільні електронні пари. Отже, Карбон — чотиривалентний елемент.

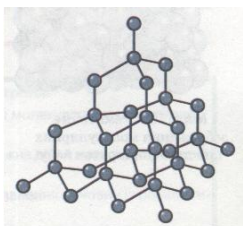


Рис 3. Схематичне зображення атомної кристалічної ґратки алмазу

Алмаз та інші речовини, які мають атомні кристалічні ґратки, характеризуються великою твердістю, дуже високими температурами плавлення і кипіння, вони практично не розчиняються в жодних розчинниках, не проводять електричний струм, оскільки вільних електронів немає, всі 4 валентні електрони беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків.

**Молекулярні кристалічні ґратки** характерні для сполук із ковалентним типом хімічного зв'язку. У вузлах таких ґраток знаходяться неполярні або полярні молекули. Унаслідок слабких сил взаємодії речовини з таким типом кристалічної ґратки мають незначну твердість, низькі температури плавлення та кипіння, характеризуються леткістю. Такий тип кристалічної ґратки характерний для кисню, йоду, води, глюкози, спиртів, нафталіну. Таким чином, існує певний зв'язок між типом кристалічної ґратки та фізичними властивостями речовини. Тому, якщо відома будова речовини, то можна прогнозувати її властивості та, навпаки, якщо відомі властивості речовини, то можна визначити її будову.

Молекулярні кристалічні ґратки. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток містяться молекули як неполярні, так і полярні. Наприклад, у вузлах кристалічних ґраток йоду містяться молекули йоду  $I_2$  (рис 4.). Сили міжмолекулярної взаємодії, так звані сили Ван-дер-Ваальса, значно слабкіші за сили ковалентного зв'язку. Тому речовини з молекулярними ґратками мають невелику твердість, вони легкоплавкі і леткі. До таких речовин належать, наприклад, йод, нафтален, бром, вода, спирт, хлор, амоніак ( $NH_3$ ), метан ( $CH_4$ ).

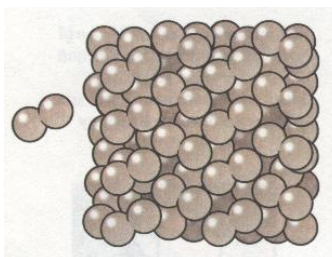


Рис 4. Схематичне зображення молекулярних кристалічних ґраток йоду

Отже, будова речовини та її властивості пов'язані. Тому якщо відома будова речовини, можна прогнозувати її властивості, і навпаки, якщо відомі властивості речовини, можна робити висновки про її будову.

Зв'язок будови і властивостей речовин показаний в узагальнюючій табл. 1.

Таблиця 1. Тип кристалічних ґраток і властивості речовин

ґратки	Структура частинки	Хімічний зв'язок	Міцність зв'язку	Температура топлення	Електропровідність	Механічні властивості
Йонні	Йон	Йонний	велика	висока	діелектрик	Твердість, крихкість

Атомні	Атом	Ковалентний	велика	висока	Діелектрик, напівпровідники	Велика твердість
Молекулярні	Молекула	Міжмолекулярний	мала	низька	діелектрик	крихкість

### Висновки

У кристалічних речовинах атоми, молекули, йони розміщуються в певному порядку, утворюючи кристалічні ґратки. Розрізняють атомні, молекулярні, йонні та металічні кристалічні ґратки.

Між будовою речовини, яка визначається типом хімічного зв'язку і типом кристалічних ґраток, та її властивостями існує певна залежність: чим міцніший хімічний зв'язок, що утримує частинки у вузлах кристалічних ґраток, тим міцніші кристали, тим твердіша речовина, тим вищі її температури плавлення і кипіння.

### Завдання для самоконтролю

1. У чому полягає відмінність йонних, атомних і молекулярних кристалічних ґраток?
2. Як, знаючи фізичні властивості речовини, можна дійти висновку про тип її кристалічних ґраток? Покажи на прикладі.
3. Поясни причину відмінності температури плавлення речовин із різним типом кристалічних ґраток.
4. За якими ознаками можна віднести до речовин з молекулярними кристалічними ґратками: а) лід; б) нафтаген?
5. Молекулярні кристалічні ґратки можуть мати речовини з хімічним зв'язком (а) йонним; (в) ковалентним полярним; (б) металічним; (г) ковалентним неполярним.
6. Речовини з молекулярними кристалічними ґратками (а) легкоплавкі; (в) добре проводять електричний струм; (б) легкі; (г) мають низьку теплопровідність.
7. Речовина, що має найвищу температуру плавлення, — це (а) йод; (б) лід; (в) кальцій флуорид.
8. Схарактеризуйте особливості кожного з агрегатних станів речовини.
9. У чому полягає відмінність між кристалічними й аморфними тілами?
10. Яка залежність існує між типом кристалічних ґраток і хімічним зв'язком?

### Додаткові завдання

- 1\*. Яке передбачення про кристалічні ґратки речовини можна висловити, якщо відомо, що за стандартних умов вона перебуває у газуватому стані, а за температури  $-40^{\circ}\text{C}$  ця речовина являє собою безбарвні кристали, які не проводять електричний струм?
- 2\*. Речовина, хімічні зв'язки в якій сформовані між атомами елементів із зарядами ядер  $+1$  і  $+16$ , у твердому стані має кристалічні ґратки (а) йонні; (б) молекулярні; (в) атомні.
- 13\*. Речовина, утворена елементами із скороченими електронними конфігураціями атомів  $\dots 3s13p0$  і  $\dots 3s23p5$ , має кристалічні ґратки (а) атомні; (б) йонні; (в) молекулярні.



## Література

1. О.В. Жак, Я.М. Каличак. Загальна хімія.-Львів ВЦ ЛНУ імені Івана Франка, 2010.- 368с.
2. Григорєва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М., Загальна хімія.- К.: Вища школа, 1991.- 461с.
3. Луцевич Д.Д. Довідник з хімії.-Львів НВФ«Українські технології», 2008.- 430с.
4. Неділько С.А, Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія .Задачі та вправи.- К.: Либідь, 2001.- 400с.
5. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія.- К.: Перун, 2007.-4008с.
6. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С, Кінжибало В.В. Основи загальної хімії - Львів: Світ, 2000.- 424с.
7. Яворський В.Т. Основи теоретичної хімії.- Львів ВЦ Нац. Ун-ту «Львівська політехніка», 2008.-348с.
8. Полінг Г. Общая химия.- Мир, 1974.-848с.
9. Степаненко О.М, Рейтер Л.Г., Ледовских В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія.- К.: Пед. Преса, 2002.- У 2ч. –Ч.1.- 520с.
10. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. – М.: Химия, 1981.- 434с.
11. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Химия, 1981.- 568с.
12. Григор'єва В.В. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1989.- 342с.
13. Карапетьянц М.Х. Общая химия. – М.: Химия, 1981. – 453с.