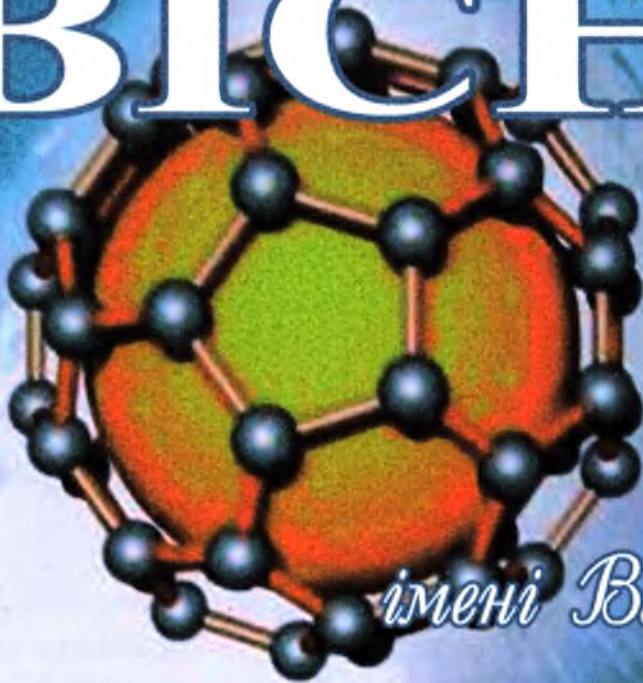


Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК

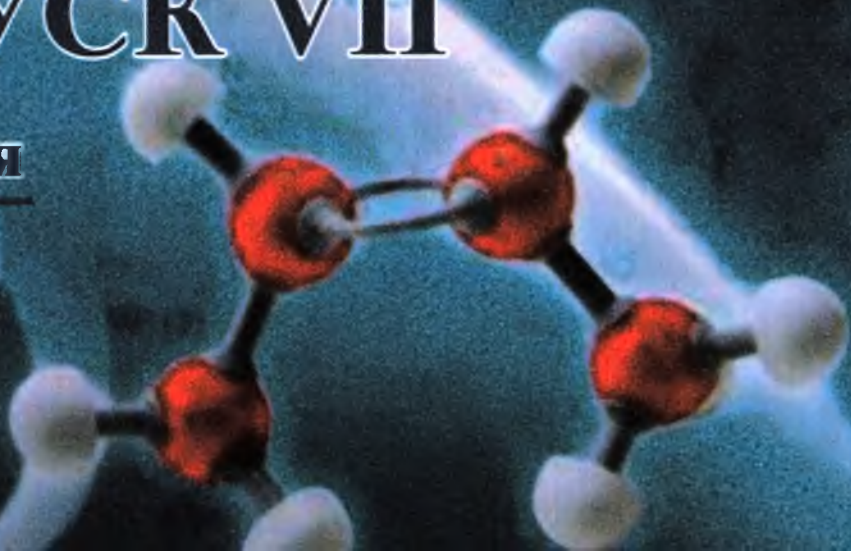


*Прикарпатського
національного
університету
імені Василя Стефаника*

ВИПУСК VII

Серія Хімія

2009



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК VII



НБ ПНУС



765172

Івано-Франківськ
2009

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Протокол № 3 від 24.11.2009.

Редакційна рада: д.філол.н., проф. В.В. ГРЕЩУК (*голова ради*), д.філос.н., проф. С.М. ВОЗНЯК, д.філол.н., проф. В.І. КОНОНЕНКО, д.іст.н., проф. М.В. КУГУТЯК, д.пед.н., проф. Н.В. ЛИСЕНКО, д.юрид.н., проф. В.В. ЛУЦЬ, д.філол.н., проф. В.І. МАТВІШИН, д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК, д.ф.-м.н., проф. Б.К. ОСТАФІЙЧУК, д.мистецтв, проф. М.Є. СТАНКЕВИЧ, д.х.н., проф. Д.М. ФРЕЙК.

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (*головний редактор*), д.х.н., проф. Б.М. ГУЦУЛЯК, д.х.н., проф. В.О. ЛАВРЕНКО, д.т.н., проф. П.І. МЕЛЬНИК, д.ф.-м.н., проф. Б.К. ОСТАФІЙЧУК, д.х.н., проф. З.Г. ПІХ, д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (*заступник головного редактора*), д.х.н., проф. Д.М. ФРЕЙК, д.х.н., проф. О.В. ШИЙЧУК, к.т.н., доц. В.П. БЕЖЕНАР к.х.н., доц. О.М. ВЕРСТА, к.т.н., доц. І.Ю. КОСТІВ, к.т.н., доц. С.А. КУРТА, к.х.н., доц. Б.Л. ЛИТВИН, к.х.н. А.В. ЛУЦАСЬ, к.х.н., доц. Є.Р. ЛУЧКЕВИЧ, к.т.н., доц. М.П. МАТКІВСЬКИЙ, к.х.н. Л.Я. МІДАК, к.х.н., доц. Т.М. ТАРАС, к.х.н. Т.Р. ТАТАРЧУК (*відповідальний секретар*), к.т.н., доц. М.І. ХОМА.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2009. – Випуск VII. – 123 с.

Тематична спрямованість Вісника: за результатами досліджень і наукові оглядові статті та рецензії за розділами: неорганічна хемія, органічна хемія, аналітична хемія, фізична і колоїдна хемія, хемія високомолекулярних сполук, пластичні маси, радіохемія, трибохемія, хемія і технологія мастильних матеріалів, композиційні матеріали, хемічна технологія, біоорганічна хемія (хемічні науки), хемія твердого тіла (хемічні науки), фізика твердого тіла (фізико-математичні науки), математичні методи в хемії і хемічній технології, українська хемічна термінологія та номенклатура тощо.

Сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник адресується викладачам, студентам, науковим співробітникам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.

Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemisry. – Ivano-Frankivsk: 2009. – Part VII. – 123 p.

The subject of Newsletter: the results of research and scientific review articles and reviews by section: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Analytical Chemistry, Physical and Colloidal Chemistry, Chemistry of Highly Molecular Compounds, plastic material, Radiochemistry, Tribochemistry, Chemistry and Engineering of Lubrication Oil, Composite Materials, Chemical Technology, Bioorganic Chemistry (chemical sciences), Chemistry of Solid State (chemical sciences), Physics of Solid State (physical and mathematical sciences), mathematical methods in chemistry and chemical technology, Ukrainian chemical terminology and nomenclature etc.

Scope of dissemination is a national. Journal addressed teachers, students, researchers of higher education institutions, researchers of scientific and research institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Academy of sectoral Ministries of Ukraine.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України. Свідоцтво про державну реєстрацію: Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

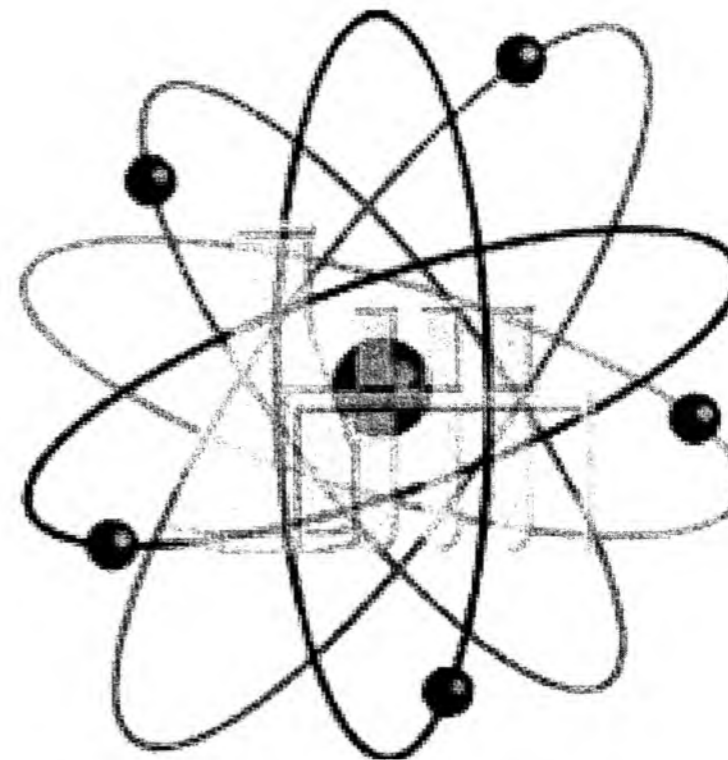
Засновник: Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2009
© Автори статей, 2009

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК VII



ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ
АНАЛІТИЧНА ХЕМІЯ
ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХЕМІЯ
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ХЕМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ
УКРАЇНСЬКА ХЕМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА
ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА
ДЖЕРЕЛОЗНАВСТВО
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Є.Р. Лучкевич, М.Г. Мокляк

I. Особливості механізму реакції діазотування ароматичних амінів (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Розглянуто механізм реакцій діазотування. Показано, що швидкість реакції діазотування суттєво залежить від кислотності середовища та від природи кислоти, яку використовують як середовище. Описано низку методів проведення діазотування: 1) метод «прямого» діазотування; 2) «зворотній» метод діазотування; 3) діазотування нестабільних сполук, як орто-амінофеноли або орто-амінонафтоли, які легко окиснюються нітритною кислотою, з додаванням солей цинку або купруму; 4) діазотування слабоосновних амінів, що містять одну або декілька нітрогруп, три- або тетрагалогенанілінів (проводять розчиненням їх у суміші концентрованих $H_2SO_4 - H_3PO_4$ або $H_2SO_4 - CH_3COOH$ кислот з подальшою причаєю до нітрозилсульфатної кислоти).

Ключові слова: діазосполука, реакція діазотування, метод «прямого» діазотування, «зворотній» метод діазотування, амін, нітритна кислота.

Ye.R. Luchkevych, M.G. Moklyak

Characteristics of mechanism of diazotization reaction of aromatic amines (review)

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The mechanism of diazotization reaction has been considered. It has been shown that reaction rate depends on medium acidity and type of acid. The diazotization methods have been observed: «forward», «backward» diazotization, diazotization of unstable compounds (ortho-aminophenols, ortho-aminonaphthols that are oxidized by nitrous acid) with addition of zinc or copper salts; diazotization of subalkaline amines which contains one or several nitro groups, tri- or tetrahalogenanilines are carried out by dissolving them in mixture of concentrated $H_2SO_4 - H_3PO_4$ or $H_2SO_4 - CH_3COOH$ acids with the further addition to nitrosylsulfuric acid.

Key words: diazo compound, diazotization reaction, «forward» diazotization, «backward» diazotization, amine, nitrous acid.

Стаття поступила до редакції 14.09.2009; прийнята до друку 14.10.2009.

Вступ

У першій половині XIX століття багато хеміків проводили експериментальні роботи з природними барвниками, намагаючись розкрити їх будову. Але про їх штучне виготовлення, про їх синтез навіть не думали. А вже в цей час нічого не було відомо ні про їх склад, ні про будову. Ці речовини змішували з іншими сполуками, піддавали дії кислот і лугів, нагрівали,

переганяли, намагаючись дізнатися як вони будуть поводитися під час цих реакцій.

Рунге займався дослідженнями кам'яно-вугільної смоли, значні кількості якої нагромаджувалися на заводах при отриманні світільного газу. Використання цього непотрібного продукту було б дуже вигідним для хемічних фабрик. Рунге вдалося виділити із смоли сполуку, котра при хемічній реакції з хлорним

вапном давала чудову фіолетову фарбу. Він назвав цю речовину кіанолом.

Через декілька років Ю.Ф. Фріш проводив досліди з індиго, діючи на нього їдким калієм. При наступній перегонці він також отримав нову речовину, котру назвав анілін. Це благозвучне слово пішло від іспанської назви індиго (anil-синій).

У цей самий час Н.Н. Зінін відновленням нітробензену отримав речовину, котру назвав бензидамом. Але ці роботи являли собою чисто наукові досягнення. Ніхто в цей час і не підозрював, яку важливу роль найближчим часом зіграє анілін, і як розвиток хемічної промисловости у другій половині XIX століття буде залежати від цієї незамінної сполуки.

Гофман своїми роботами довів, що кіанол, анілін і бензидам – речовини ідентичні і вибрав для цієї сполуки назву – анілін. У 1856 році асистент професора Гофмана Перкін додав до аніліну сульфатну кислоту, декілька кристалів біхромату калію і нагрів суміш. Вийшла темна маса, котра при розчиненні у воді давала яскраво-фіолетове забарвлення. Це був новий барвник, який Перкін назвав мовеїном. Барвник був світло-і водостійким, добре лягав на тканину. 26 серпня 1856 року Перкін взяв патент на перший аніліновий барвник. Ця подія відкрила нову епоху в розвитку хемічної промисловости.

Перкін поклав початок промислового вироблення анілінових барвників. Він синтезував перший з них і виготовив його фабричним способом. Це був величезний успіх, котрий привернув загальну увагу до аніліну. Центром бурхливих пошуків анілінових барвників був інститут Гофмана у Лондоні.

Гофман відкрив спосіб виготовлення барвника – фуксину, отримав розанілін, відкрив головну речовину для синтезу інших барвників з кам'яновугільної смоли. Гофман винайшов барвник «гофманівський фіолетовий», барвники йодистий зелений і метиловий зелений.

Іншим важливим барвником був аніліновий чорний, відкритий в 1863 році. Він являє собою суміш багатьох речовин і утворюється безпосередньо на волокні при окисненні аніліну. Для цього при фарбуванні волокно просочують сіллю аніліну і потім проводять окиснення. Утворений барвник осаджується всередині волокна і тим самим забезпечує високу стійкість забарвлення до вологих обробок.

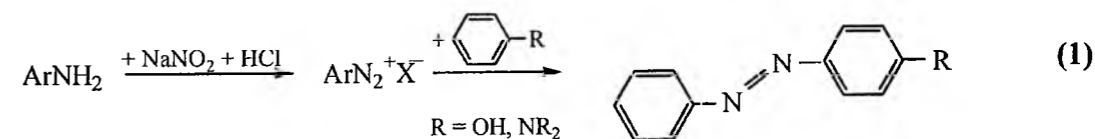
В органічній хемії не існує реакції, хід якої можна було б підтвердити з високою ймовірністю, ніж реакція утворення діазосполук при дії нітритної кислоти на первинні аміни. Безпомилковість і легкість, з якими при дотриманні певних умов може бути проведена ця реакція у зв'язку з високою реакційною здатністю утворених в результаті неї діазосполук, роблять її надзвичайно цінною як для вчених, що працюють в хемічній промисловости, так і для хеміка-дослідника.

Перші дослідження механізму хемічної реакції діазотування беруть свій початок в Марбурзі, де в 1858 р. Петер Грісс отримав зразок діазотованої пікрамінової кислоти і встановив, що речовина належить до невідомої на той час групи хемічних сполук.

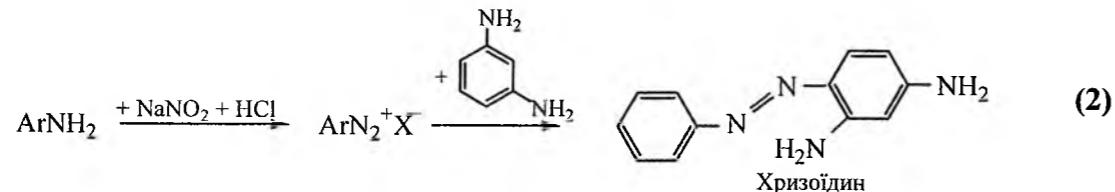
Це відкриття не було результатом простої випадковости. Вже раніше були деякі відомости про дію нітритної кислоти на аміногрупу і було відомо, що амінобензойна кислота при дії теплового розчину нітритної кислоти може бути перетворена на оксибензойну кислоту і, ґрунтуючись на цьому спостереженні, Кольбе висунув Гріссу припущення, що пікрамінова кислота може бути подібним чином переведена в оксибензойну кислоту. Грісс, проте, дещо змінив умови досліду, застосувавши дію нітритної кислоти в охолоджену розчині, і отримав, таким чином, речовину, що не мала жодної з властивостей очікуваної ним сполуки. Діючи нітритною кислотою за тих же умов на інші аміни, він переконався, що відкрита ним реакція носить узагальнений характер. Грісс припустив, що попередні дослідники не отримували відкритих ним нових речовин внаслідок того, що проводили свої експерименти у водних розчинах, тоді як він застосовував спирт в якості розчинника, завдяки чому вдалося виділити діазосполуки в кристалічному стані.

Грісс назвав відкриті ним нові сполуки «діазосполуками», оскільки вважав, що вони утворюються шляхом заміни двох атомів Гідрогену, що входять до складу того ароматичного радикала, двома атомами Нітрогену.

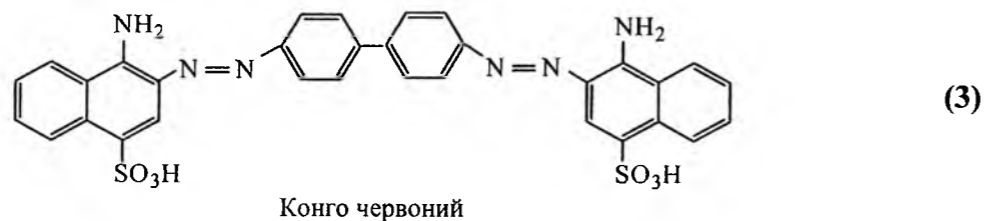
Першим азобарвником, котрий мав успіх на ринку був «Бісмарк коричневий». Відкритий Марціусом в 1863 році «Бісмарк коричневий» представляє собою суміш барвників, отриманих при діазотуванні *m*-фенілендіаміну:



В 1875 році діазотуванням аніліну і сполученням отриманої діазосполуки з м-фенілендіаміном Каро синтезував перший азобарвник для шерсті – «Хризоїдин», який використовується до нашого часу:



В 1884 році був отриманий барвник «Конго червоний» (зараз використовується як індикатор) діазотуванням бензидину і сполученням біс-діазонієвої солі з 2 молями 1-нафтиламін-4-сульфонової кислоти. «Конго червоний» був



У той же час фірмою Read Holliday and Sons був розроблений спосіб так званого холодного (або льодяного) фарбування, при якому тканину просочують азоскладовою, а потім додають сильноохолоджений розчин солі діазонію, утворений в результаті реакції барвник осаджується безпосередньо в середині тканини.

Виявилось, що при допомозі незначних змін вихідних речовин і методу їх обробки можна отримати палітру барвників, котрі мають надзвичайну світлостійкість.

Кількість синтетичних барвників, відомих в наш час, неозора. Хеміки відкривають все нові і нові фарбуючі сполуки, але небагато з них знаходять промислове застосування. Потрібно, щоб барвник не тільки добре покривав волокно, але і мав високу світло- і водостійкість, а крім того був би ще і дешевим.

Натуральні барвники, котрі використовувалися ще сто років тому, сьогодні вже не відіграють тієї ролі, що в минулому. Хемічна промисловість продукує далеко більш різнобарвні і дешевші барвники, ніж створює природа.

Органічні барвники за об'ємом виробництва переважають майже всі інші види хемічної продукції. Для них характерна багаточисельність і різноманітність асортименту; малотонажність більшості з них; багатостадійність синтезу; часте оновлення асортименту, пов'язане з появою нових волокон, підвищенням вимог до якості, і зміною моди та смаків споживача.

Матеріальний індекс виробництва барвників складає 10-20 т, а найбільш складних і цінних – 160-170 т. Вся ця величезна маса вихідних речовин повинна пройти велику кількість складних у хемічному і різноманітних у технологічному відношенні стадій, перш ніж вона

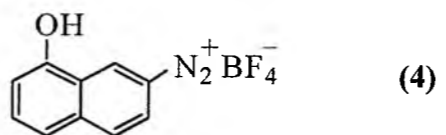
першим барвником, який безпосередньо забарвлював целюлозу (барвники, що мають спорідненість до целюлози, називаються прямими або субстантивними):

перетвориться у готовий продукт. Невипадково виробництво барвників на межі ХХ століття називали «вінцем хемії», а в середині ХХ століття ставили на одне з перших місць серед показників науково-технічного потенціалу держави.

Азобарвники складають основу асортименту всіх синтетичних фарбуючих речовин. Незважаючи на появу інших, більш стійких і яскравих барвників, азобарвники, завдячуючи дешевизні отримання, багатству асортименту і різноманітному використанню, не тільки не втратили своє значення, але і, ймовірно, ще дуже довго будуть знаходити широке використання.

I. Номенклатура діазосполук і споріднених структур

1. Згідно систематичної номенклатури назви сполук $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ утворюють, додаючи суфікс «діазоній» до назви вихідної сполуки ArH , після чого йде назва йону X^- (або назву йону X – можна у формі прийменника – розміщують перед назвою катйону в родовому відмінку), наприклад: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{X}^-$ – бензин-діазоній хлорид, або хлорид бензен-діазонію, або хлористий бензендіазоній:



8-Гідрокси-2-нафталендіазоній тетрафлуороборат (або тетрафлуороборат 8-гідрокси-2-нафталіндіазонію).

2. Сполуки $\text{RN}=\text{NX}$ отримують назви додаванням до назви вихідної сполуки RH суфіксу «-діазо-», разом з позначенням атому або групи X

(ці сполуки відрізняються від азосполук тим, що група X , не приєднана до атому Нітрогену через атом Карбону, за виключенням ціанідів) [1, 2], наприклад:

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ – бензендіазогідроксид;
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CN}$ – бензендіазоціанід;
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3\text{Na}$ – натрій бензендіазо-сульфонат.

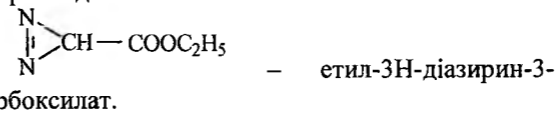
3. Сполуки $\text{RN}=\text{N}-\text{OM}$, де M – метал, називають металдіазотатами. Наприклад, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{ONa}$ – натрій бензендіазотат.

Так, як у даному випадку можлива E-Z – ізомерія, додатково може вказуватися назва ізомера, наприклад, (E)-бензендіазогідроксид, (Z)-бензендіазотат.

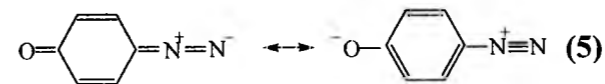
4. Назви сполук, які містять групу N_2 , що приєднана до атома Карбону аліфатичного ланцюга, утворюються додаванням до назви вихідної сполуки префікса «діазо-», у випадку суфікса «-діазонію-», наприклад:

CH_2N_2 – діазометан;
 $\text{N}_2\text{CH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ – етилдіазоацетат;
 $\text{N}_2\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ – ω -діазоацетофенон.

5. Назви сполук, в яких група $-\text{N}=\text{N}-$ утворює частину циклу, отримують назви: як циклічна сполука, або якщо ця група утворює циклічну спіросистему, використовують префікс «ази-», наприклад:



6. В ароматичних діазосполуках, які містять йонізовану гідроксильну групу ($-\text{O}^-$) в 2- або 4-положенні, має місце делокалізація електронів і тому їх структуру можна подати двома мезомерними структурами:



Це вимагає називати першу зі структур за аналогією з хінонпохідними, як 4-діазо-2,5-циклогексادیєн-1-он, тоді як другу як 4-діазоніо-фенолят [3].

7. Радикал або аніон, $\text{R}-\text{N}_2^{\cdot}$ і $\text{R}-\text{N}_2^-$, які утворюються (формально) з діазоній йону додаванням одного або двох електронів відповідно, називають – «діазеніл» і «діазенід». Наприклад, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^{\cdot}$ – бензендіазеніл (можна також використовувати назву фенілдіазеніл-радикал). Радикал, утворений з діазоалкану додаванням атома Гідрогену ($\text{R}=\text{N}-\text{NH}\cdot$), називають «діазаніл».

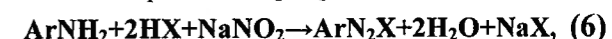
8. Сполуки, які за тривіальною номенклатурою називають «діазоаміносполуки» ($\text{R}^1-\text{N}=\text{N}-\text{R}^2\text{R}^3$) з трьома зв'язаними атомами Нітрогену називають триазенами. Наприклад, $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{N}=\text{NH}$ – 3-метилтриазен. Сполукам, що мають однакові радикали на кінцях ланцюга, можуть бути присвоєні назви додаванням

префіксу «діазоаміно-» до назв радикалів з вказівкою локанта перед повною назвою. Наприклад: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ – діазоаміно-бензен, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ – N-метилдіазо-амінобензен.

II. Механізм реакції діазотування

1. Поява азобарвників і їх широке впровадження пов'язується з відкриттям в 1858 році П. Гріссом реакції діазотування, яка приводить до утворення ароматичних діазосполук. Через рік був синтезований і перший азобарвник – аміноазобензен. Цей барвник та ще кілька інших були синтезовані в результаті діазотування ароматичних амінів при недостатці нітритної кислоти. Однак, тільки через десять років на базі продуктивних робіт у галузі діазосполук Кекуле та Хідегом була відкрита реакція, яка безпосередньо приводить до утворення азосполук і яка отримала назву азосполучення. Ця реакція здійснюється при взаємодії ароматичних діазосполук (діазо-складова) з великою групою органічних субстратів (азоскладова). Таким чином, синтез азобарвників зводиться до реалізації двох достатньо простих реакцій: діазотування і азосполучення.

2. Діазотуванням називається реакція електрофільного заміщення біля атома Нітрогену первинної аміногрупи, яка здійснюється шляхом взаємодії первинних амінів з нітритною кислотою в присутності сильної мінеральної кислоти. Як правило, використовують не саму нітричну кислоту, а її сіль і реакція протікає за наступним загальним рівнянням [4-7]:



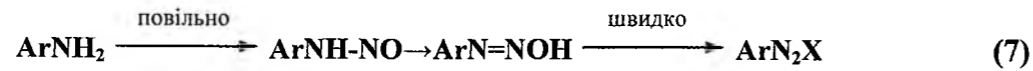
де $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{HSO}_4^-$ тощо.

Особливе місце серед реакцій N-ацилювання займає N-нітרוзування первинних ароматичних амінів, оскільки N-нітрозаміни в кислому середовищі переходять в катйони діазонію. Внаслідок високої реакційної здатності солі арендіазонію мають надзвичайно широке застосування в органічному синтезі, а реакція діазотування як головний шлях їх отримання має велике значення.

Діазотування як реакція N-нітרוзування проходить під дією тих же реагентів, що і реакція C-нітרוзування. Діазотування проводять під дією нітриту натрію в присутності кислот, солей нітронію в концентрованих сильних кислотах, алкілнітритів в органічних розчинниках. Атакуючими частинками є катйон нітронію NO^+ , катйон нітрозацидію H_2ONO^+ ($\text{H}_2\text{O}^+\text{NO}$), що уявляє собою гідратований йон нітронію, або нейтральна молекула загальної формули $\text{X}-\text{NO}$, де X – нуклеофільна група.

3. Роботи з механізму діазотування ґрунтувались на дослідженнях, що ця реакція в її початковій стадії подібна утворенню

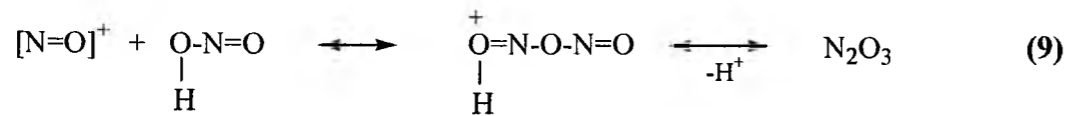
нітрузоарилалкіламінів. З нітрозамінів первинних ароматичних амінів в сильноокислому середовищі швидко утворюються діазосполуки. Цей перехід



У зв'язку з тим, що при нітрузуванні проходить електрофільне заміщення Гідрогену біля атому Нітрогену, нітрузуючий агент повинен нести позитивний заряд або мати чітко виражену тенденцію до цього. Нітритна кислота досить слабка кислота: дефіцит електронної щільності на атомі Нітрогену менший, ніж в карбонільній групі



Нітрозоній-катион взаємодіє з атомом Оксигену гідроксильної групи іншої молекули



або



Дефіцит електронної щільності на атомах Нітрогену в сесквіоксиді Нітрогену значно більший і, внаслідок цього, на крайніх атомах Оксигену зосереджується деяка надлишкова електронна щільність. Але наявність повного позитивного заряду у нітрозоній-катиону та нітрозацидній-катиону робить їх значно сильнішими діазотуючими агентами.

З іншого боку, ароматичні аміни, які використовують як субстрати, теж зазнають кислотно-основних претворень при зміні кислотності середовища. Основність ароматичних амінів суттєво поступається основності аліфатичних амінів (pK_b для метиламіну 3,36, для аніліну 9,38 або pK_a відповідно 10,6 і 4,6) [8]. Силу аніліну, як основи, у водному розчині можна оцінити, розглядаючи рівновагу:



Низька основність аніліну пов'язана з тим, що вільна пара електронів Нітрогену вступає у спряження з ароматичним ядром. Коли ж до атома Нітрогену приєднується протон, таке спряження енергетично невигідне, тобто анілін буде проявляти низьку основність [8].

Той факт, що мезомерна дестабілізація катиону анілінію порівняно з молекулою аніліну суттєво не впливає на основність аніліну, підтверджується відносно незначним і нерегулярним ефектом, яке викликає введення метильних груп в аміногрупу або в бензенове кільце, на величину константи основності.

проходить шляхом прототропного перегрупування в діазогідрат, котрий дисоціює з утворенням діазокатиона:

C=O , до того ж, додатково, понижений за рахунок $+\text{M}$ -ефекту гідроксильної групи. Тому, при відсутності сильних мінеральних кислот електрофільна реакційна здатність нітритної кислоти невисока. Під дією сильної мінеральної кислоти проходить протонування гідроксильної групи і відщеплення води:

нітритної кислоти. Після регенерації протону утворюється сесквіоксид нітрогену [5]:

Незначний позитивний індукційний ефект, який викликають метильні групи, недостатній для того, щоб відчутно дестабілізувати катион анілінію. Групи, які мають суттєвий негативний мезомерний ефект, викликають значні зміни в основності. Нітрогрупа, що знаходиться в орто- або пара-положеннях, взаємодіє з неподіленою парою електронів Нітрогену і делокалізація π -електронів ароматичного кільця посилюється. При цьому катион дестабілізується ще більше, що приводить до подальшого падіння основності (pK_b *p*-нітроаніліну 13,02). Збільшення кількості нітрогруп приводить до того, що тринітроанілін (пікرامінова кислота) легко гідролізується і проявляє себе як кислота. У той же час *N,N*-диметилтринітроанілін (pK_b 4,8) сильна основа, що пов'язується з порушенням компланарності молекули і, як наслідок, порушенням спряження. Введення електронно-донорних замісників у молекулу аніліну приводить до підвищення основності амінів (pK_b *p*-амінофенолу 8,5).

4. Кислотно-основні перетворення діазоскладової та різний характер перетворень нітритної кислоти в кислому середовищі приводить до того, що швидкість реакції діазотування суттєвою мірою буде залежати від кислотності середовища та від природи кислоти, яку використовують як середовище. Сила самої нітритної кислоти доволі слабка pK_a 3,15.

5. Для початку розглянемо кінетику реакції діазотування в середовищі сульфатної та перхлоратної кислот. Як показали вимірювання

фактичної константи швидкості діазотування, крива зміни константи суттєво залежить від кислотності середовища і має достатньо складний характер.

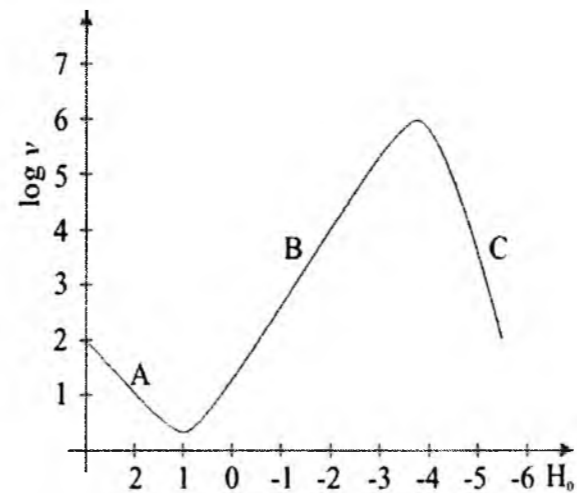


Рис. 1. Зміна константи швидкості реакції діазотування в залежності від функції кислотності середовища.

Згідно класичних уявлень про реакцію діазотування, як про реакцію електрофільного заміщення, вона є реакцією другого порядку

$$v_a = k_a \cdot [\text{амін}] \cdot [\text{HNO}_2], \quad (12)$$

але таке кінетичне рівняння справедливе, як правило, тільки у випадку діазотування аліфатичних амінів. Лімітуючою стадією при діазотуванні в середовищі перхлоратної кислоти при $0,7 < \text{pH} < 3$ є реакція утворення N_2O_3 з наступною швидкою стадією нітрузування. У такому випадку концентрація аміну не буде входити в кінетичне рівняння, але реакція залишиться в загальному реакцією другого порядку:

$$v_b = k_b \cdot [\text{HNO}_2]^2 \quad (13)$$

6. У випадку діазотування ароматичних амінів, які є більш сильними нуклеофілами ніж анілін, наприклад, у *n*-нітроаніліну лімітуючою стадією реакції стає саме стадія нітрузування, а не стадія утворення N_2O_3 . У такому випадку реакція стає третього порядку – першого за аміном і другого за нітритною кислотою [9]:

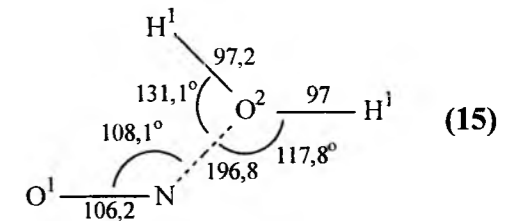
$$v_\gamma = k_\gamma \cdot [\text{амін}] \cdot [\text{HNO}_2]^2 \quad (14)$$

Зміна обчисленої величини константи швидкості діазотування k_γ для 2-хлораніліну оберненопропорційна збільшенню кислотності середовища. Це пов'язано, в першу чергу, з падінням концентрації активної форми аміну (ділянка А на рис. 1) [10, 11]. При збільшенні концентрації сульфатної кислоти понад 0,1 М швидкість реакції діазотування аніліну проходить через мінімум і надалі починає швидко зростати. Положення цього мінімуму значною мірою залежить від концентрації нітритної кислоти і від

природи аміну. Реакція перестає бути реакцією другого порядку за нітритною кислотою, а стає – першого. Тому, в таких умовах N_2O_3 не може бути нітрузуючим агентом. Рівень кислотного каталізу (h_0), вказує на те, що концентрація нового нітрузуючого агента швидко зростає при збільшенні кислотності. Таким нітрузуючим агентом може бути або нітрозил-катион, або нітрозацидній-катион.

З точки зору Цолінгера [3, 7], достатньо точних даних відносно того, який з нітрузуючих агентів NO^+ чи $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ або вони разом, беруть участь в реакції, немає. Проведенню прямого визначення нітрузуючого агента перешкоджає те, що реакція депротонування проміжного нітрузоамінопохідного залежить від йонної сили розчину і при значному збільшенні концентрації саме ця стадія стає лімітуючою.

7. Відносно структури нітрозацидній-катиону оптимізована STO-3G структура має вигляд (довжини зв'язків в рм) [12]:



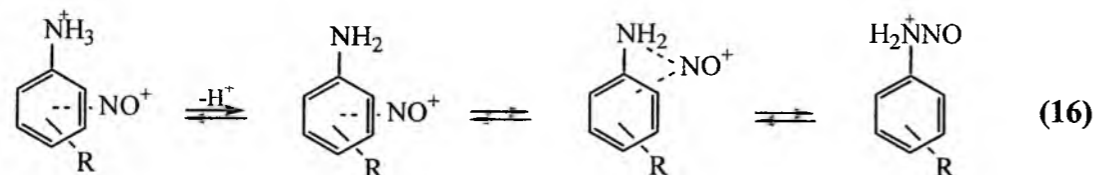
Довжина зв'язку N-O^2 суттєво більша довжини одинарного N-O зв'язку (120-140 рм). Виходячи з таких довжин зв'язків сполуку можна характеризувати як комплекс, в якому нітрозил-катион сольватований однією молекулою води. Виграш в енергії при утворенні такого комплексу складає $75 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Низький рівень стабільності такого комплексу може бути пояснений з точки зору теорії жорстких і м'яких кислот і основ, згідно якої жорсткі кислоти реагують з жорсткими основами, м'які кислоти з м'якими основами. Вода відноситься до жорстких основ, тоді як нітрозил-катион класифікований як гранична кислота з тенденцією до м'якої.

8. Цолінгер вважає [3], що отримані дані вказують на те, що, ймовірно, саме гідратований нітрозил-катион є нітрузуючим агентом у реакції діазотування.

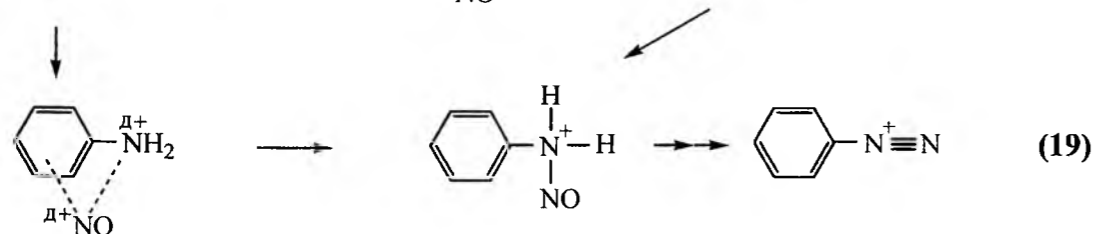
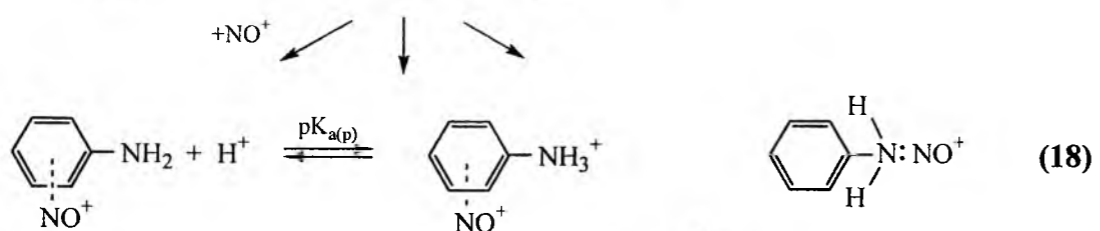
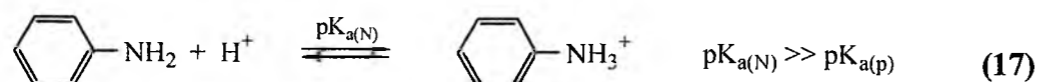
Вважається, що триалкіламоній-катион як замісник не проявляє електроннодонорних властивостей, але насправді група амоніяка є π -донором, який за силою близький трет-бутильній групі. В умовах значного зростання кислотності середовища концентрація вільного аміну стає незначною, тоді як концентрація менш реакційноздатного аніліній-катиону достатньо велика, а це може привести до зростання вкладу реакції за участю останнього.

Нітрузоамонієвий катион швидко утворюється при атаці катионом нітразонію протонованої молекули аміну. На лімітуючій стадії відбувається відрив протона від катиона

слабкою основою, присутньою в середовищі. Вважають, що атака прямує по π -системі йона з подальшим синхронним перегруповуванням двозарядного π -комплексу в нітрозомоніаковий йон з одночасним депротонуванням



Тоді, в загальному випадку першу стадію реакції діазотування-нітразування можна подати у вигляді схеми:



Необхідною умовою проходження нітразування амонійпохідного є депротонування π -комплексу. В цьому випадку рівновага зміщена у бік утворення комплексу з непротонованим аніліном.

Якщо концентрація перхлоратної кислоти перевищує 70 вагових відсотків, швидкість діазотування аніліну проходить через максимум і у подальшому починає швидко зменшуватися (ділянка С на рис. 1) [10, 11]. Швидкість реакції діазотування на ділянці В не залежить від параметра кислотності h_0 , тоді як на ділянці С кінетичне рівняння для 57-61% HClO_4 має вигляд:

$$v_c = k_c \cdot [\text{амін}] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot h_0^{-2,1} \quad (20)$$

для 66-74% H_2SO_4 швидкість пропорційна $h_0^{-2,4}$.

Ділянка С відповідає рівню кислотності, при якій рівновага перетворень нітритної кислоти повністю зміщена в сторону утворення нітрозил-катиону, а амін повністю перебуває у формі аніліній-катиону. В таких умовах лімітуючою стадією реакції діазотування стає стадія депротонування N-нітрозомоніаковий-катиону. Підтвердженням того, що на лімітуючій стадії в сильноокислому середовищі відбувається переміщення протона, служить великий ізотопний ефект при діазотуванні аніліну в $\text{D}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$ ($k_H/k_D = 10$) [15].

або, що вірогідніше, спочатку депротонуванням двозарядного π -комплексу, а потім міграцією групи NO^+ від π -системи до атома аміногрупи в π -комплексі [13, 14]:

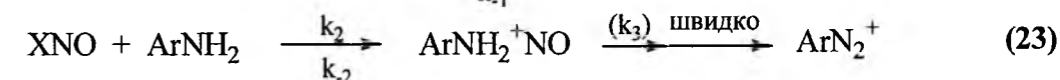
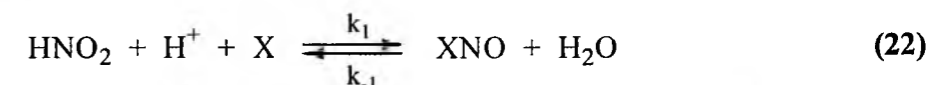
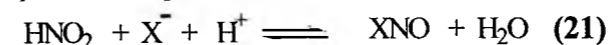
9. Гетероциклічні аміни вступають у реакцію у формі, протонованій за гетероциклічним атомом Нітрогену, а не за аміногрупою. Так, для 2-амінотіазолу має місце висока основність гетероциклічного атому Нітрогену (pK_b 8,7) і, відповідно, низька основність Нітрогену аміногрупи. Тому аміногрупа не протонується навіть у середовищі концентрованої сульфатної кислоти. При діазотуванні 2-амінотіазолу в сульфатній кислоті ізотопний ефект менший ($k_H/k_D = 5,8$), ніж для аніліну, швидкість пропорційна $h_0^{-0,7}$; діазотування не доходить до кінця із-за встановлення рівноваги між сіллю діазонію і вихідним 2-амінотіазолом [рівновагова концентрація солі діазонію (89±3)% в 70%-й H_2SO_4 при початковій концентрації аміну 0,1 М]. Амінопіридини, амінопіридиноксиди і 3-амінохіноліни діазотуються за аналогічним механізмом.

10. Реакція С-нітразування ароматичних субстратів проходить в аналогічних умовах і початкові стадії механізму реакції подібні до реакції N-нітразування. Ця реакція успішно проходить в сильноокислому середовищі, нітрозил-катион атакує ароматичне кільце за механізмом електрофільного ароматичного

заміщення з утворенням σ -комплексу на лімітуючій стадії. Тому, реакція С-нітразування є конкуруючою з реакцією діазотування в концентрованій сульфатній кислоті. Подібно проходить і реакція С-нітразування вторинних жирноароматичних амінів. Так, наприклад, N-метиланілін N-нітрузується в розведених розчинах мінеральних кислот нітритом натрію. N-нітрозометиланілін достатньо стабільний і перегруповується в 4-нітрозометиланілін в середовищі концентрованої сульфатної кислоти. Тобто, високоосновні первинні аміни утворюють N-нітрозоніліній-катион в сильноокислому розчині, але тоді як низькоосновні ароматичні і гетероароматичні нітрозаміни депротонуються відносно легко, депротонування N-нітрозометиланіліну основних амінів проходить дуже повільно.

11. Діазотування в середовищі хлоридної або бромідної кислот дещо відрізняється від реакції в середовищі сульфатної і перхлоратної кислот. Як виявилось, галогенід-аніони каталізують реакцію діазотування.

У присутності нуклеофільного аніону X^- утворюється нітрозуючий агент, ефективність якого залежить не тільки від його електрофільності, але і від константи рівноваги в розчині:



$$K_{\text{XNO}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(\text{HNO}_2)[\text{H}^+][X^-]}{[\text{XNO}]} \quad (24)$$

$$v = \frac{k_2(\text{HNO}_2)[\text{H}^+][X^-](\text{ArNH}_2) K_a}{K_{\text{XNO}}([\text{H}^+] + K_a)} \quad (25)$$

де K_a – константа кислотності спряженої кислоти ArNH_3^+ .

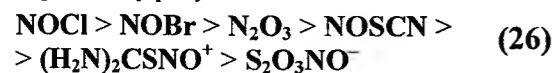
Деякі дані, що характеризують представлену схему перетворень приведені в таблиці.

Таблиця
Параметри стадій реакції діазотування

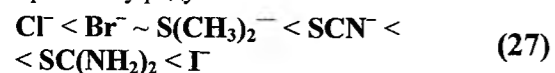
Діазотуючий агент	K_{XNO} , моль ⁻¹	Анілін: k_2 , моль ⁻¹ с ⁻¹	1-Нафтіламін [25]: k_2 , моль ⁻¹ с ⁻¹ ; k_2/k_3 , моль ⁻¹ с ⁻¹	
нітрозилхлорид	$1,1 \cdot 10^{-3}$ [16]	$2,2 \cdot 10^9$ * [21]	$2,2 \cdot 10^9$	0,359
нітрозилбромід	$5,1 \cdot 10^{-2}$ [17]	$1,7 \cdot 10^9$ * [21]	$3,7 \cdot 10^9$	5,80
нітрозилтіоціанат	30 [18]	$1,9 \cdot 10^8$ [22]	0,382	240
S-нітрозотіуроній-катион ((NH ₂) ₂ CS ⁺ NO)	5000 [19]	$1,6 \cdot 10^6$ [23]	0,00245	548
динітрогетриоксид	$3,0 \cdot 10^{-3}$ [20]	$7,5 \cdot 10^8$ [24]	-	-

* константа швидкості обмежена швидкістю дифузії реагентів у розчиннику.

Активність електрофільних агентів при діазуванні аніліну в таких умовах зменшується в мінорантному ряду:

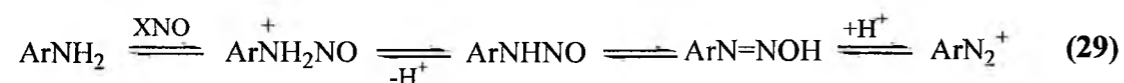


Каталітична ефективність аніонів зростає в мажорантному ряду:

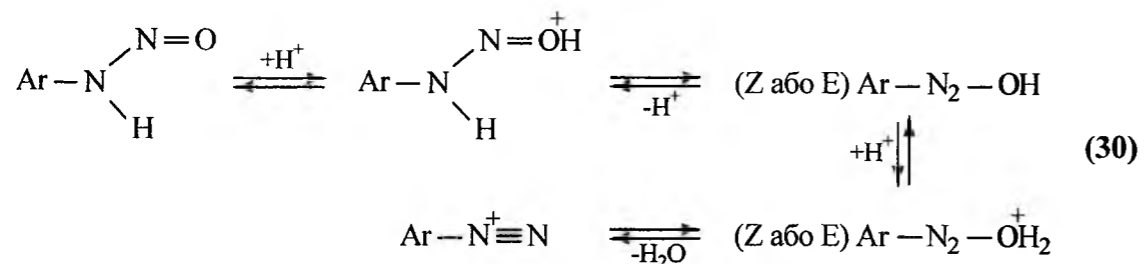


Сильніша дія аніону Br^- в порівнянні з Cl^- обумовлена більшою константою рівноваги утворення нітрозилброміду (у 50 разів), незважаючи на дещо меншу швидкість k_2 . Лімітуючою стадією при діазуванні нітрозилгалогенідами, таким чином, є їх утворення, але така ситуація спостерігається у випадку активних похідних аніліну. Альтернативним випадком також може бути стадія депротонування N-нітрузоаніліній-катиону через високу швидкість реакції денітрозування з утворенням вихідного аміну.

13. Для заміщених похідних аніліну і для 1-нафтіламіну величина константи k_3 не залежить від присутності Cl^- і Br^- , тому зростання співвідношення k_2/k_3 , в першу чергу, залежить від величини k_2 . Вимірювання ізотопного кінетичного ефекту при проведенні реакції в D_2O дало величину

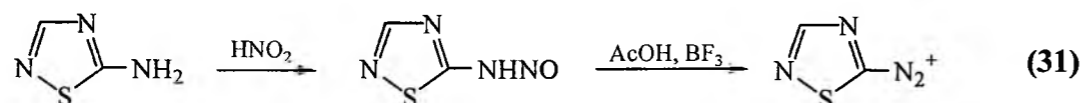


16. При попередньому опису механізму реакції діазування розглядалися тільки стадії, які приводили до утворення нітрузоаміну, так як ці стадії звичайно були лімітуючими. Стадії, які



Всі ці стадії є швидкими або відносно швидкими в полярних протонних системах. Відповідно рівноважна концентрація нітрузоаміну не перевищує 1,5% [26].

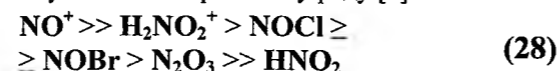
17. На відміну від похідних аніліну, щонайменше одну проміжну часточку з тривалим часом існування вдалося спостерігати при



$(k_3/k_2)_\text{H} / (k_3/k_2)_\text{D} = 3,09$, що теж вказує на значну роль стадії денітрозування k_2 .

14. Нуклеофільний каталіз при діазуванні хлорид-аніоном спостерігається також і в метанольному розчині.

У загальному випадку активність електрофільних агентів при діазуванні зменшується в мінорантному ряду [5]:



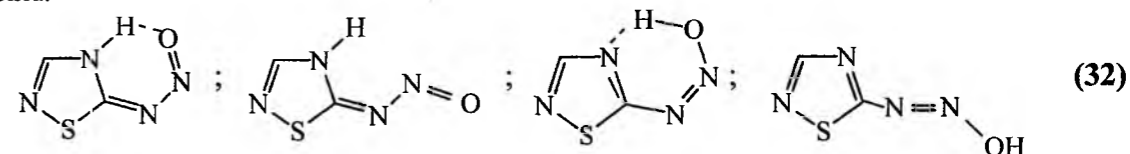
Ці висновки добре узгоджуються з експериментальними даними. Діазування у водному розчині хлоридної кислоти йде швидше, ніж у водному розчині сульфатної кислоти, оскільки нітрозилхлорид сильніший електрофільний агент у порівнянні з сесквіоксидом нітрогену. У свою чергу, діазування в розчині бромідної кислоти або при додавках бромід-йона йде з більшою швидкістю, ніж в хлоридній кислоті.

15. Електрофільна атака нітрузуючого агента за атомом Нітрогену ариламіну призводить до N-нітрузоамоніакового йону, який депротонується в N-нітрузоамін, що швидко перетворюється на діазонієвий катіон. Всі стадії цього ланцюга перетворень в загальному випадку зворотні:

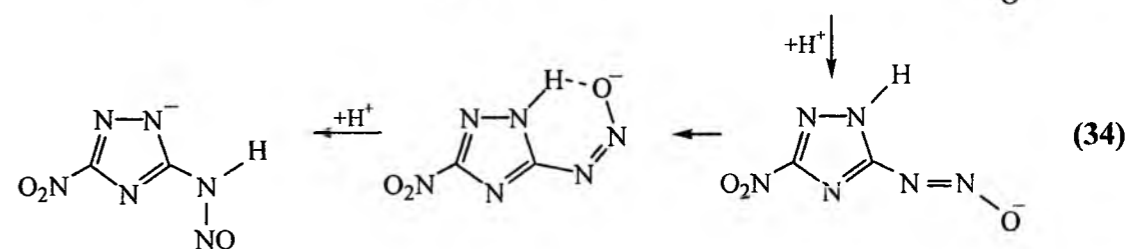
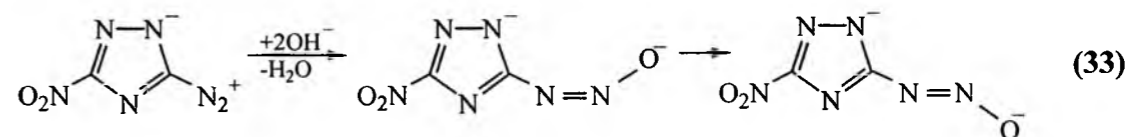
приводять до утворення діазоній-катиона є достатньо швидкими, тому їх вивчення має певні труднощі. Схему перетворень N-нітрузоаміну можна представити у вигляді [3, 6]:

діазуванні п'ятичленних гетероциклічних амінів. При діазуванні 5-аміно-1,2,4-тіадіазолу в неполярному розчиннику вдалося виділити проміжну сполуку і показати, що це нітрузоамін. Додавання до нього оцтової кислоти і BF_3 приводили до утворення тетрафлуорборату діазоній-катиону:

18. Гетероциклічні нітрузоаміни вдалося також виділити і з водних розчинів при використанні відносно низької концентрації H_2SO_4 (1 M) або якщо її взято в кількості одного еквівалента.



19. Для підтвердження, що дані продукти є нітрузоамінами було проведено їх спектрофотометричне дослідження. Спектри отриманих сполук виявилися достатньо близькими до спектрів відповідних N-метил-N-нітрузосполук, але значно відрізнялися від спектрів сполук, в яких метильна група знаходилася в положенні 4 біля атому Нітрогену гетероциклу.

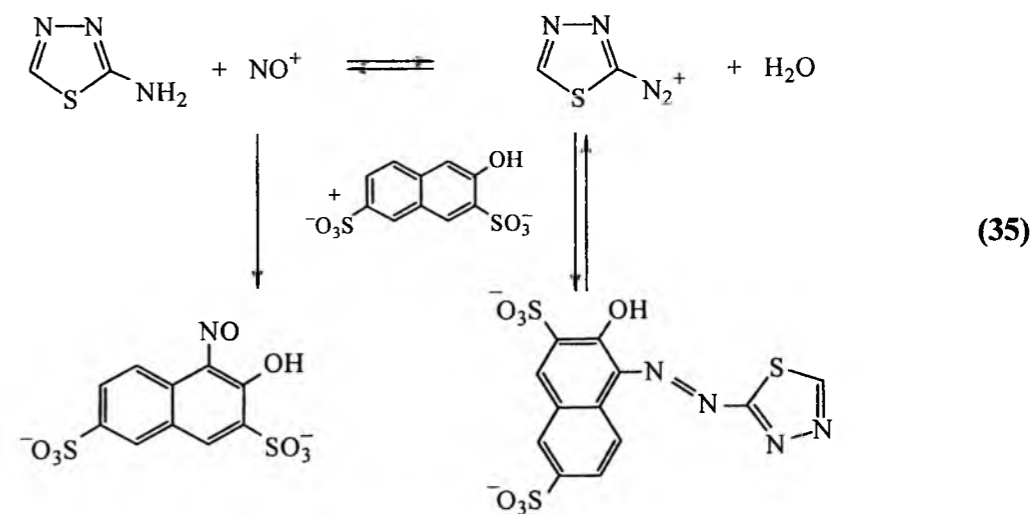


21. Для кількісного визначення ароматичних амінів дуже зручним є метод прямого титрування розчином нітриту натрію [8]. Але як виявилось при додаванні стехіометричної кількості нітриту натрію до гетероциклічного аміну спостерігається як надлишок нітритної кислоти за йодкрохмальним папером, так і непрореагований амін. При вивченні кінетики реакції азосполучення 1,3,4-тіадіазол-2-діазоній-катиону з 2-нафтол-3,6-дисульфоновіою

Виділені продукти також можуть бути Z- або E-ізомерами нітрузоаміну чи Z- або E-діазогідроксидами:

20. При вивченні кислотно-основних перетворень діазотованого 5-аміно-3-нітро-1,2,4-тіадіазолу виявилось, що в лужному середовищі він утворює діаніон – Z-діазотат-діаніон. При нагріванні він ізомеризується в E-діазотат-діаніон, який при підкисленні приєднує протон до атому Нітрогену гетероциклу і надалі в стабілізований водневим зв'язком Z-ізомер. Подальше підкислення приводить до утворення нітрузоаміну:

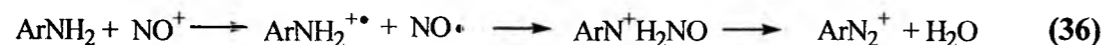
в 50% H_2SO_4 виявилось, що оптична густина азобарвника на довжині хвилі $\lambda_{\text{макс}} = 544$ нм спочатку зростає, через 1 год. досягає максимуму і надалі зменшується. В той же час оптична густина на довжині хвилі $\lambda = 380$ нм зростає, що зумовлене зростанням концентрації 1-нітрузо-2-нафтол-3,6-дисульфоновіою кислоти, яка утворюється в умовах термодинамічного контролю [3]:



22. Визначення рівновагової концентрації діазотованого гетероциклічного аміну проведено недавно Дінером при вивченні реакції діазотування 2-амінотіазолу з нітрозилсульфатною кислотою в 70% H₂SO₄ [3]. Було визначено, що при концентрації вихідного аміну до 0,1 M, співвідношення вільного і продіазотованого аміну не залежали від концентрації розчину.

23. У випадку проведення реакції діазотування в метанолі в якості проміжної сполуки може утворюватися похідне діазогідроксиду – так звані діазометилі етери. На відміну від діазогідроксидів, вони не можуть бути стабілізовані безпосередньо депротонуванням. Але вони можуть зазнавати реакції протонування і вже потім дисоціювати на діазоній-катион і молекулу метанолу. Ця реакція відносно повільна і тому зворотня реакція діазометилі етерів може привести до регенерування вихідного аміну.

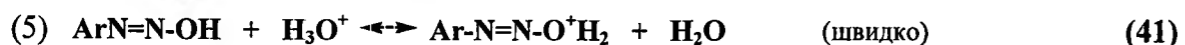
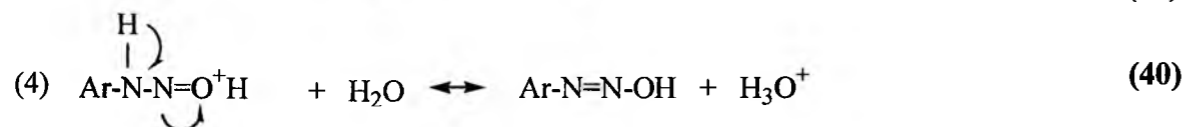
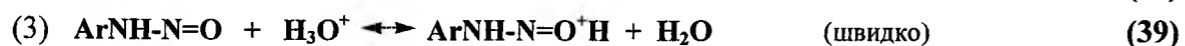
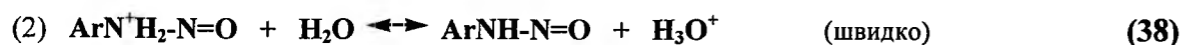
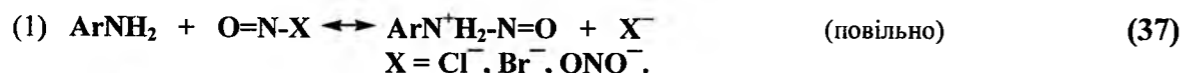
24. Подібно проходить перетворення при діазотуванні гетероциклічних амінів з Нітрогеном



27. Утворення йонної пари зумовлене стабільністю NO[•] радикалу і тим фактом, що ароматичні аміни утворюють радикали відносно легко, особливо у випадку присутності електрондонорних замісників.

Показано, що перхлорати катіон-радикалів 4-діалкіламіноанілінів, синтезовані незалежно, здатні під час дії надлишку NO в органічних розчинниках переходити у відповідні солі діазонію.

28. У реакцію з діазотуючими реагентами для отримання солей арендіазонію можна вводити N-похідні ароматичних амінів: азометини, ізоціанати, ізотіоціанати, фосфазени,



На стадії (4) відбувається відщеплення протону від Нітрогену або Оксигену, оскільки початковий катіон формально є аналогом алільного катіона. Депротонування Оксигену

в циклі в α-положенні, коли проміжний Z-діазогідроксид може бути стабілізований водневим зв'язком з цим Нітрогеном. Але таке пояснення не знайшло експериментального підтвердження.

25. При діазотуванні в органічних розчинниках характер лімітуючої стадії залежить від умов і середовища. При діазотуванні аніліну пропілнітрином і HCl у пропанолі лімітуючою стадією є утворення нітрузоамоніякового катіона, при діазотуванні метилнітрином і HCl у метанолі – депротонування нітрузоамоніякового йона, при діазотуванні в ацетонітрилі або етилацетаті дією N₂O₃ – генерування катіона нітрозонію.

26. З позицій концепції про роль одноелектронного переміщення в реакціях електрофільного заміщення висловлені міркування про вірогідність утворення N-нітрузоамоніякових катіонів шляхом одноелектронного окиснення ариламину в катіон-радикал з подальшою рекомбінацією радикала катіона з молекулою оксиду нітрогену:

N-сульфініламіни, N-триметилсиліламіни. Наприклад, взаємодією N,N-біс(триметилсиліл)аніліну з NOCl або NO⁺ BF₄⁻ в CH₂Cl₂ при кімнатній температурі синтезовані відповідні солі бензедіазонію з виходом: 96—98%.

29. Таким чином, діазотуванню піддається амін у вигляді вільної основи (за виключенням сильноокислого середовища). Лімітуючою стадією всього процесу діазотування є утворення N-арилнітрузоамонію, як це припускав Е. Бамбергер ще у 1900 році, далі слідує ряд швидких протолітичних рівноваг, що приводять до діазосполуки як до кінцевого продукту:

приводить до початкового субстрату – нітрузоаміну, тоді як депротонування Нітрогену веде до утворення кінцевого продукту – солі арендіазонію.

III. Методи проведення реакції діазотування ароматичних амінів

1. Діазотування ароматичного аміну здійснюється чотирма основними методами, вибір кожного з яких визначається природою початкового аміну.

2. Метод «прямого» діазотування застосовується для діазотування аніліну, алкіл-, галоген- і алкоксіанілінів. Розчин одного еквівалента нітриду натрію при охолодженні до 273 – 278 K поступово додають до водного розчину одного еквівалента аміну з трьома еквівалентами сильної мінеральної кислоти (HCl, H₂SO₄) і ін. [7, 27].

3. «Зворотній» метод діазотування використовують для слабозрочинних у кислоті амінів, наприклад, сульфанілової, антранілової і нафтіонової кислот. У цьому випадку лужний розчин аміну, що діазотується, і нітриду натрію поступово вводять у водний розчин охолодженої до 278 K розведеної мінеральної кислоти (HCl або H₂SO₄) [7, 27].

4. Для діазотування таких нестабільних сполук, як орто-амінофеноли або орто-амінонафтоли, які легко окиснюються нітритною кислотою, реакцію проводять з додаванням солей цинку або купруму, що перешкоджають окисненню аміну [27].

5. Для діазотування слабоосновних амінів, що містять одну або декілька нітрогруп, три- або тетрагалогенанілінів (Hal = Cl, Br), амін розчиняють у суміші концентрованих H₂SO₄ – H₃PO₄ або H₂SO₄ – CH₃COOH кислот і отриманий розчин при охолодженні додають до нітрозилсульфатної кислоти. Слід зазначити, що діазотування полінітроамінів вимагає дотримання певних правил, оскільки полінітродіазосполуки, що утворюються, вибухонебезпечні [27].

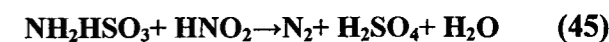
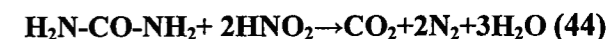
6. Цей же метод використовують і для діазотування ізомерних о-, м- і п-фенілендіамінів. У цьому випадку сильноокисле середовище дозволяє звести до мінімуму різні побічні процеси.

7. Отриманий одним з описаних вище методів водний розчин солі діазонію відразу використовують для отримання цільового продукту. Проте перш ніж використовувати діазорозчин для подальших перетворень, слід переконатися в повноті протікання діазотування, тобто перевірити відсутність у реакційній масі початкових речовин, що не прореагували, – аміну і нітритної кислоти.

При додаванні до порції розчину діазосполуки ацетату натрію, що знижує кислотність середовища, за наявності початкового аміну утворюється триазен – яскравий, нерозчинний у воді осад:

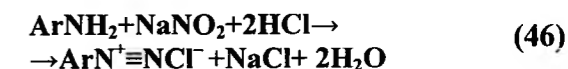


8. Нітритну кислоту можна виявити за допомогою йодкрохмального паперу, який миттєво синіє від йоду, що виділяється, за наявності нітритної кислоти. Після завершення реакції діазотування надлишок нітритної кислоти, що володіє окислювальними властивостями, видаляють додаванням карбаміду або сульфамінової кислоти до припинення виділення газоподібних продуктів з реакційної суміші:



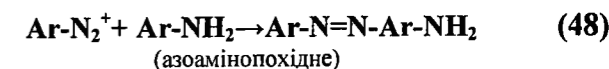
Такий технологічний прийом носить назву «зняття надлишку нітритної кислоти». Стехіометрія вказує на більшу ефективність карбаміду в даному випадку, який крім того є і більш дешевим. Але на практиці значно частіше використовується саме сульфамідна кислота, так як реакція з нею проходить дуже швидко, тоді як карбамід реагує дуже повільно, що вимагає використання його в значному надлишку.

9. Діазотування первинних ароматичних амінів описується наступним сумарним рівнянням [28]:



Згідно (46) для діазотування теоретично потрібно два еквіваленти хлоридної кислоти. Фактично ж хлоридну, сульфатну або іншу сильну мінеральну кислоту беруть в кількості більше трьох еквівалентів для того, щоб після закінчення діазотування pH не перевищувало 0,5-1,5. Формально pH середовища в кінці реакції діазотування може бути і значно більшим, навіть до 3, але в такому випадку буферна ємність хлоридної кислоти суттєво нища. У такому випадку навіть незначна кількість натрій нітриду може привести до суттєвого стрибка pH розчину і, як наслідок, до отримання побічних продуктів реакції.

10. Висока кислотність середовища необхідна для того, щоб призупинити дві побічні реакції за участю катіона арендіазонію, що утворюється, і вихідного ароматичного аміну. В одній з них з діазокатіону та аміну утворюється триазен (який у випадку ароматичних похідних називають діазоаміносполукою), а в іншій – аміноазосполука:



11. У розчині з низьким значенням pH різко знижується концентрація вільного аміну і тим самим пригнічуються обидва небажаних процеси. Діазотування – екзотермічна реакція, що супроводжується виділенням великої кількості енергії у формі тепла, а солі арендіазонію

термічно малостійкі. Тому, діазотування, як правило, проводять при охолодженні, підтримуючи температуру в інтервалі 273 – 278 К.

12. Для кожного аміну існує оптимальне значення рН, при якому діазотування протікає найкраще. У загальному можна вказати, що чим менша основність аміну, тим більш кислим повинне бути середовище при діазотуванні. На вибір оптимального рН діазотування впливають, в основному, два чинники: константа йонізації аміну і здатність вступати в реакцію азосполучення утвореної діазосполуки з ще непрореагованим аміном. Так, для низькоосновних амінів, наприклад, *n*-нітроаніліна (pK_a 1,02), *o*-нітроаніліна (pK_a 0,29), через високу активність утворених діазосполук, оптимальне значення діазотування проводять при рН < 1. Для високоосновних амінів, наприклад, аніліна (pK_a 4,58), *n*-хлораніліна (pK_a 4,15), при рН < 1 різко падає концентрація вільного аміну і, як наслідок, швидкість діазотування. Крім того, для досягнення рН < 1 необхідний значний розхід мінеральної кислоти. Оптимальним значенням кислотності середовища діазотування високоосновних амінів, які дають малоактивні діазосполуки, є ділянка при рН ≈ 1.

13. За діазотування у водному середовищі велике значення має агрегатний стан аміну або його солі. Зрозуміло, що реакція йде набагато краще у випадку розчинних амінів. Гірше, але достатньо добре, йде реакція у випадку тонкодисперсних суспензій амінів. Звичайно для переводу низькорозчинних амінів в тонкодисперсні суспензії використовують механічне подрібнення, переосадження через розчин з підвищеною температурою або зі зміненням значенням рН середовища. Так, наприклад, малорозчинний у воді *o*-нітроанілін (0,126) доводиться подрібнювати механічно. *n*-нітроанілін теж малорозчинний (0,08 і 2,2), але добре розчиняється при нагріванні його сіль хлоридної кислоти. Аш-кислота легко переходить у розчин за рН > 6,7 і дає тонкодисперсні суспензії при підкисленні. Т-кислота переходить у розчин в слабокислому середовищі при нагріванні до 353 К. У всіх цих методах використовують прямий порядок діазотування, коли до кислого розчину або суспензії аміну приливають розчин нітриту натрію.

14. У випадку дуже слабкорозчинних аміносольфокислот використовують зворотній порядок діазотування, коли розчин нітриту натрію і натрієвої солі сольфокислоти приливають до хлоридної або сульфатної кислоти. Вільна аміносольфокислота швидко вступає в реакцію діазотування, не встигаючи випасти в осад. Таким шляхом діазотують, наприклад, аміно-Ц-кислоту. Інколи, в практиці діазотування застосовується змінений зворотній порядок, коли до розчину натрієвої солі сольфокислоти та нітриту натрію

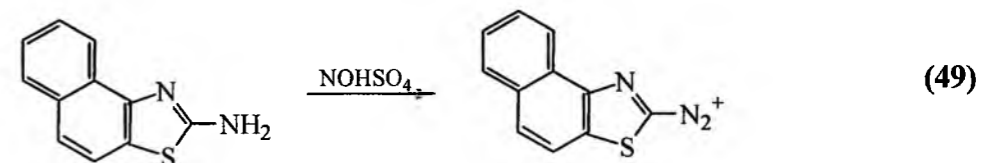
швидко приливається хлоридна кислота. Такий спосіб використовується у випадку амінів, які в кислому середовищі переважно перебувають в неактивній хінонімінній формі. Незважаючи на те, що хінонімінна форма поволі переходить в амін, але відповідно швидкість реакції діазотування різко падає. Такі аміни практично не вступають у реакцію самоазосполучення, через це в основному реакція діазотування проходить за рН 2-4. Такий спосіб використовується, наприклад, у випадку діазотування 4-амінобензоїл-3-аміно-5-сульфосаліцилової кислоти [27].

15. У випадку малорозчинних амінів звичайно розчин аміну в сульфатній, оцтовій (краще в суміші оцтової і пропіонової кислот) або фосфатній кислоті додають до розчину гідросульфату нітронію в сульфатній кислоті, а якщо через велику в'язкість розчину аміну це викликає затруднення, додають оцтову або фосфатну кислоту до розчину аміну і гідросульфату нітронію в сульфатній кислоті. Діазотування в суміші сульфатної і оцтової кислот дозволяє отримувати солі діазонію з хорошими виходами в тих випадках, коли ці солі розкладаються в сульфатній кислоті. Так, при діазотуванні 2,4-динітро-6-хлор-, 4-нітро-2,6-дихлор- і 4-нітро-6-хлор-2-ціаноанілінів в сульфатній кислоті дією NOHSO_4 за 298 К з наступним азосполученням виходи азосполук складають 87-98%, тоді як у разі 4-нітро-2-ціаноаніліну – всього 50%, проте в суміші сульфатної і оцтової кислот виходи і в останньому випадку рівні 90-92%. У суміші сульфатної і фосфатної кислот діазотування протікає набагато швидше, ніж в сульфатній кислоті або її суміші з оцтовою. У суміші з фосфатною кислотою можливе діазотування за низьких температур, чому в сумішах з оцтовою кислотою перешкоджає порівняно висока температура замерзання. Суміш оцтової і пропіонової кислот дозволяють провести діазотування за температури до 233 К (наприклад для діазотування 3-аміно-5-фенілізотіазолу). Запропоновано діазотування в поліфосфатній кислоті, в яку вносять NaNO_2 , нагрівають до утворення солі нітронію, а потім додають слабоосновний амін і діазотують за 313 – 343 К. Відоме діазотування в концентрованій нітратній кислоті, що не одержало, проте, практичного використання.

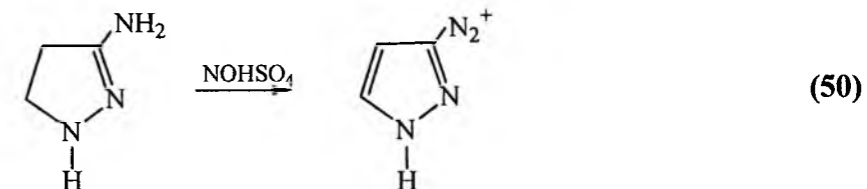
16. Нітрозилсульфатний метод використовується для діазотування аміноантрахінонів [27]. Такі аміни можна безпосередньо додавати до нітрозилсульфатної кислоти, але краще приливати розчин кислоти до розчину аміну в 96% сульфатній кислоті і проводити діазотування за кімнатної температури. Кінцеву точку діазотування можна визначати традиційним методом – йодкрохмальним папером, але пробу

необхідно попередньо розбавити, прикапуючи реакційну масу на лід.

17. Гідросульфат нітронію може виступати як дегідруючий агент, тому в деяких випадках можливо поєднання стадій дегідроароматизації і діазотування. Так,



А 3-аміно-2-піразолін при обробці NOHSO_4 в суміші H_2SO_4 і H_3PO_4 за 313 – 323 К переходить у сіль піразолдіазонію (з виходом 75%):

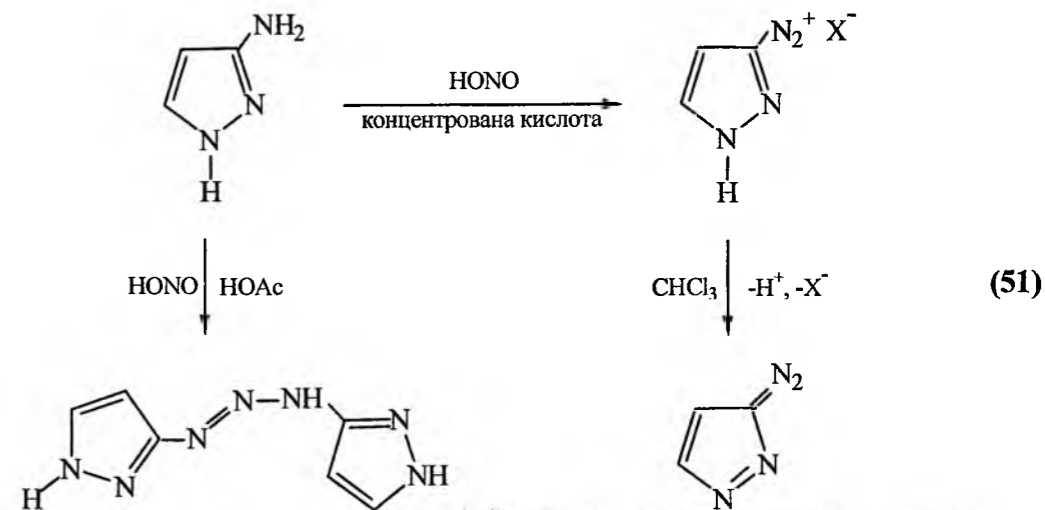


18. У загальному випадку діазотування гетероароматичних сполук мало чим відрізняється від діазотування ароматичних амінів. Серед п'ятичленних аміно-азолів вдається продіазотувати піроли, діазоли, триазоли, оксазоли, тіа-, селена- і дитіазоли. Діазотування добре проходить в розведених розчинах мінеральних кислот, але діазотування в концентрованій сульфатній кислоті або в органічних розчинниках з використанням алкілнітритів часто проходить легше. Амінопохідні ароматичних гетероциклічних сполук, які не містять нітрогену, наприклад фурану і тіофену, теж можуть бути продіазотовані.

19. Характерною особливістю реакції діазотування аміноазолів є висока стабільність проміжних сполук (можливо N-нітросоаміну,

2-аміно-4,5-дигідронафто[1,2-d]тіазол, який отримують з тетралону і тіосечовини, дією NOHSO_4 (2,2 моль) в концентрованій H_2SO_4 за 273 К переходить в сіль нафтотіазолдіазонію (з виходом близько 80%):

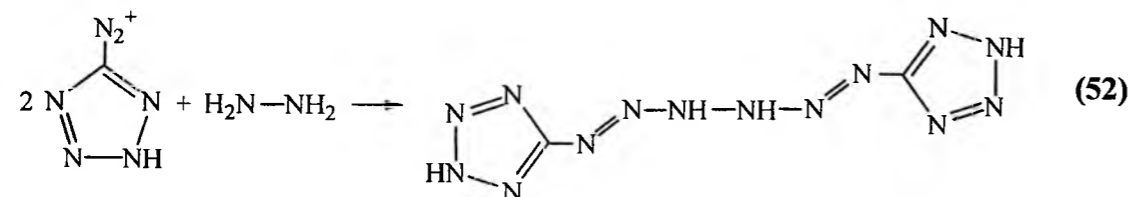
порівняно з діазотуванням карбоциклічних ароматичних амінів, при якому N-нітроаміни є нестійкими). З точки зору методів діазотування гетероароматичних амінів важливим є більш висока основність нітрогенів, які входять в цикл, порівняно з нітрогенами аміногрупи. В результаті цього перші діазоній-катіони можуть реагувати з вихідною сполукою з утворенням триазенів. Цієї побічної реакції можна уникнути при використанні більш кислого середовища. Наприклад, при діазотуванні 3-аміно-1H-піразолу тільки в сильнокислому середовищі (наприклад, в 75% фосфатній кислоті) утворюється піразол-3-діазонієва сіль, тоді як у водній ацетатній кислоті 1,3-ди[3,3-піразоло]-триазен. Розчинення діазосолі в хлороформі приводить до депротонізації з утворенням продукту аналогічному діазоалканам [3]:



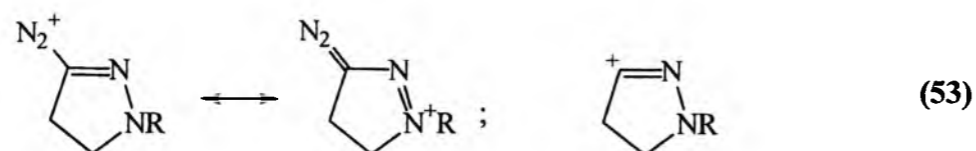
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
код 02125266
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

Інв. № 765172

20. Такий перебіг реакції діазотування є типовим для більшості аміноазолів, де діазоній-катион утворюється у відносно концентрованій кислоті. Величина pK_a для п'ятичленних ди-, три- і тетразодіазонієвих сполук знаходиться в межах 3-4, що на 10 порядків нижче ніж для відповідних незаміщених гетероциклів. Тому депротонування проходить легко з утворенням етерів діазосолей або спряженої основи діазосполуки. Відповідно електрофільна активність β -нітрогену в діазогрупі



22. Діазотування 3-амінопіридинів і його похідних подібне до діазотування ароматичних амінів і приводить до утворення достатньо стабільних діазоній-катионів. 2- і 4-амінопіридини діазотуються важко або приводять до утворення при діазотуванні відповідних гідрокси-похідних. Нестабільні діазосполуки, які отримують при діазотуванні в 0,5-4 М хлоридній, сульфатній або перхлоратній кислоті з водним натрій нітритом, необхідно негайно використовувати для азосполучення або стабілізувати нейтралізацією за рН 10-11 лужно-боратним буфером.



Як правило, діазотування проводять за кімнатної та пониженої температурах. Низька температура доцільна у зв'язку із збільшенням розчинності нітритної кислоти, таким чином, зменшується небезпека втрати нітрозних газів у кислому середовищі. Підвищена температура приваблива у зв'язку зі збільшенням розчинності вихідних продуктів та швидкості реакції. В тих випадках, коли діазосполуки малостабільні, діазотування проводять за температури, нижче 263 К. Понижена температура підтримується простіше всього додачею льоду в реакційну масу. Таким методом тепло реакції діазотування відводиться надійніше, ніж у випадку льодяної ванни чи подачі росолу.

24. В окремих випадках діазотування проводять за підвищеної температури, нагрів в більшості випадків відбувається за рахунок тепла реакції. Методу діазотування за підвищеної температури в останній час приділяється підвищена увага, що пов'язано з розробкою та впровадженням пульсуючих та неперервних технологічних схем. Так як швидкість реакції діазотування і швидкість реакції розкладу діазосполуки зі збільшенням температури

в основі є нищою, ніж активність діазогрупі в катіоні.

21. Висока реакційна здатність гетероциклічних сполук у реакціях азосполучення приводить до того, що тільки в окремих випадках отримані діазосолі вдається виділити. Незаміщені діазотетразоли здатні вступати в реакцію азосполучення навіть з гідразинном з утворенням гексадієнів [29]:

23. Діазопохідні неароматичних сполук в більшості випадків за стабільністю суттєво поступаються ароматичним, єдиним виключенням є солі циклічних катионів азометиндіазонію – солі 2-піразоліндіазонію-3 та його аналогів. Стабільність таких діазосполук зумовлена не стабілізацією в результаті спряження, а, ймовірно, низькою стабільністю карбокатиона, який утворюється при відщепленні Нітрогену, що робить таку реакцію не вигідною:

зростають практично пропорційно, завдання нових технологічних схем полягає в максимально швидко використанні отриманої діазосполуки. Висока швидкість діазотування *o*-нітроаніліну за підвищеної температури, при високих концентраціях вихідних сполук і порційному введенні нітриту натрію дозволяє в малих об'ємах досягти високої продуктивності технологічного обладнання, але така технологія вимагає нового підходу до вивчення реакції діазотування та азосполучення про що буде сказано пізніше.

25. Температурний режим реакції діазотування характеризується, як правило, більш низькою температурою на початку реакції та її підвищенням в кінці реакції. В практиці діазотування такий підхід має істотну хибу: діазоскладова, яка значно менш стабільна, ніж вихідний амін, перебуває в більш нестабільному середовищі. У випадку, коли ж починати реакцію діазотування за кімнатної температури, а закінчувати за пониженої, це приводить до сповільнення реакції діазотування на кінцевій стадії. Розроблена технологія діазотування сірчаноокислого естеру 4- β -оксіетилсульфоніл-2-аміноанізоли, коли реакція діазотування

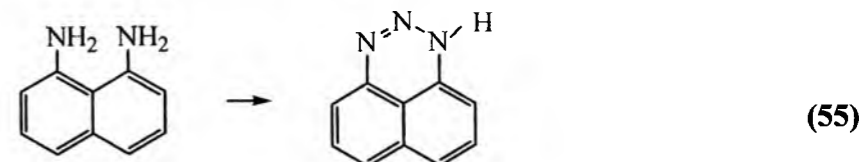
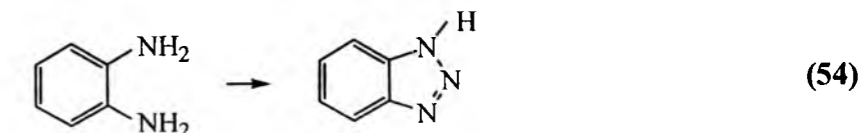
починається за підвищеної температури (вміст діазосполуки незначний), а закінчується за кімнатної (швидкість реакції достатньо висока).

У препаративних цілях реакцію діазотування найчастіше проводять, поступово доливаючи розчин нітриту натрію до розчину або суспензії ариламіна у водній хлоридній кислоті за охолодження до 273 – 283 К.

У разі утворення високоактивної солі діазонію (наприклад, солі *o*- або *n*-нітробензендіазонію) або високої активності вихідного аміну як азоскладової (1- і 2-амінонафталіни,

m-фенілендіамін) особливо необхідний постійний надлишок HNO_2 і постійна підвищена кислотність. У цих випадках рекомендується швидко приливати весь розчин NaNO_2 , а при діазотуванні *m*-фенілендіаміну розчин його гідрохлориду приливають до розчину NaNO_2 і HCl .

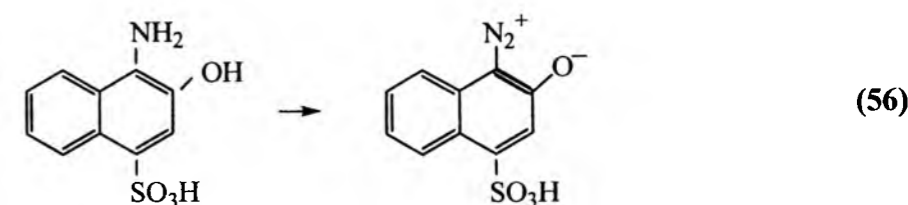
26. Діазотування *орто*- і *пері*-діамінів призводить до внутрішньомолекулярного самосполучення з перетворенням *o*-фенілендіаміну в бензотриазол, а 1,8-діамінонафталіну – в перімідин [27]:



Бісдіазосполуки з *o*-фенілендіаміном вдається одержати додаванням розчину діаміну в оцтовій кислоті до розчину гідросульфату нітронію.

27. Аміни, які легко окиснюються, (*o*- і *n*-амінофеноли) діазотують не в протонних

мінеральних кислотах, а у присутності солей Cu , Zn , Fe . Наприклад, діазооксид одержують з виходом 94-95%, вносячи суспензію 4-аміно-3-гідроксинафталін-1-сульфонові кислоти в розчин NaNO_2 , що містить CuSO_4 (0,1 екв):

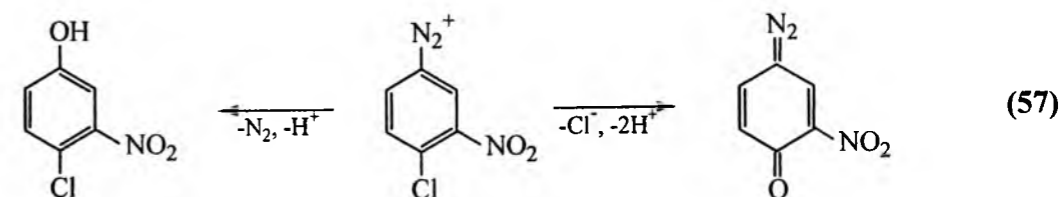


Зменшити вплив реакції окиснення можна також при проведенні реакції діазотування в концентрованій сульфатній кислоті. Таким методом вдалося провести діазотування 1,5-діаміно-4,8-дигідроксинафталіну і отримати 1,5-бісдіазопохідне, яке легко депротонується.

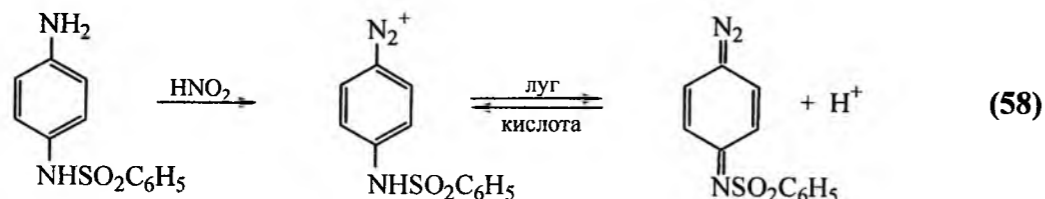
28. Так як діазогрупа має сильний від'ємний індукційний і мезомерний ефекти, реакція діазотування амінів, які містять сильні електроноакцепторні групи, може супроводжуватися відщепленням деякого нуклеофуга. Незважаючи на те, що діазогрупа є хорошим нуклеофугом, в реакціях нуклеофільного заміщення можуть брати участь і інші групи. В

першу чергу в якості нуклеофуга може виступати галоген, але навіть нітрогрупа може заміщатися на гідроксильну групу. Наприклад, при гідролізі 4,2-хлорнітробензендіазоній-катиону нітрогрупа відщеплюється і утворюється 4-хлоро-2-хінон-1-діазид.

29. Здатність діазосполук утворювати хінондіазиди залежить від типу кількості замісників в 2-, 4- і 6-положенні бензендіазонію. Загального правила відносно можливості реакції гідрокси-дедіазонування чи нуклеофільного заміщення замісників в *орто*- і *пара*-положенні немає. Часто має місце паралельне проходження цих реакцій [3]:

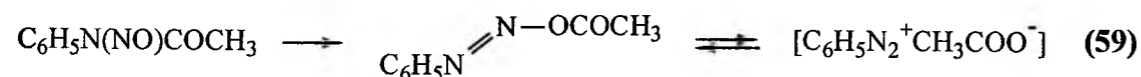


30. Практично в однакових умовах 2,4-динітробензендіазоній при pH 2,8 заміщає 2-нітрогрупу, тоді як за pH 4-6 має місце як реакція відщеплення діазогрупи, так і нітрогрупи [3].

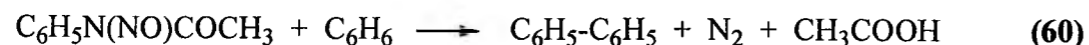


31. Діазотування ариламінів в органічних розчинниках проводять звичайно алкілнітритами у присутності мінеральної кислоти [27]. Зокрема, даний метод застосовують для отримання солей діазонію в кристалічному вигляді, осаджуючи їх після діазотування додаванням неполярного розчинника, наприклад, після діазотування в етанолі або діоксані додаванням діетилового етеру. При діазотуванні ариламінів трибутил-нітритом в CH_2Cl_2 у присутності етерів BF_3 отримують після фільтрування і промивання пентаном сухі тетрафторборати діазонію з виходом 93–100%. Розчин солі діазонію, який отримано діазотуванням аніліну або його похідного нітритом натрію в гліколі у присутності H_2SO_4 за 303 K, використовують для реакції азосполучення, розчин приготовлений діазотуванням в системі «поліетиленгліколь – CH_2Cl_2 » у присутності HCl – для реакції Зандмейера.

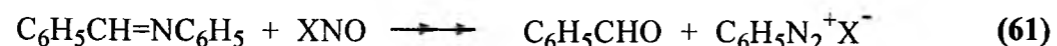
32. Солі діазонію, як вже було відмічено, рідко виділяють з розчину в індивідуальному



Це дало можливість пояснити механізм розкладу N-нітроацетаніліду в бензені з утворенням біфенілу, оцтової кислоти й азоту:



N-бензіліденаанілін у м'яких умовах в середовищі безводного ефіру або бензолу реагує з нітрозилхлоридом або динітрогентетраоксидом



Ця ж реакція в безводному ацетонітрилі або нітроетані з NO^+BF_4^- або з $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$ проходить з виходами понад 90% [31]. Аналогічна реакція відбувається також зі сполуками, які містять зв'язки типу $\text{Ar}-\text{N}=\text{Y}$ (якщо $\text{Y} = \text{CO}$ – феніл-ізоціаніти, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ – трифенілфосфінфеніліміни, SO – сульфінілфенілімін). Тобто вона характерна для сполук, які містять $\text{C}=\text{N}$, $\text{S}=\text{N}$ і $\text{P}=\text{N}$ зв'язки.

Коло реакцій діазотування, в яких відсутня стадія N-нітрузування, невелике. 1,2- і

Іміноаналогі хінондіазидів утворюються при діазотуванні 4-бензенсульфонамідоаніліну і наступним депротонуванням за $\text{pH} > 7$:

вигляді і в більшості випадків відразу ж вводять у подальші перетворення. Проте багато солей арендіазонію з деякими протийонами (PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^-) нерозчинні у воді і достатньо стабільні при зберіганні їх в сухому вигляді протягом тривалого часу. Такі солі називають стабільними формами діазосполук або діазосолями. До них відносяться солі $\text{ArN}^+\equiv\text{N}:\text{X}^-$, де $\text{X}^- = \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{ZnCl}_4^{2-}, \text{SnCl}_6^{2-}$ та ін. З сульфит- і ціанід-йонами катіони діазонію утворюють відносно стабільні ковалентні сполуки сульфонати $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ і ціаніди $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{CN}$.

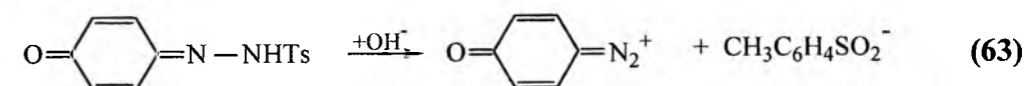
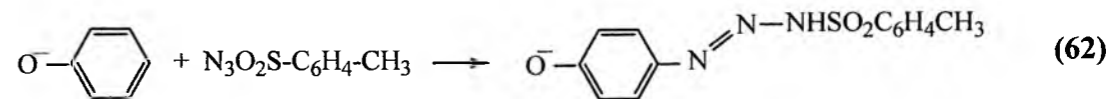
33. Більшість реакцій утворення діазосполук супроводжуються виділенням води. Але існують два типи реакцій, які проходять без її утворення. До першого типу відносять реакції ізомеризації N-нітрузо-N-ациламідів, до другого – нітрузування моноарильованих нітросполук, які перебувають у стані sp^2 -гібридизації, нітрузуючими агентами XNO , де X – сильний нуклеофіл.

Сушицький показав [30], що діазоацетати дисоціюють у діазоній-ацетат йонну пару:

(з вищим виходом) і приводить до утворення бензальдегіду і солі діазонію:

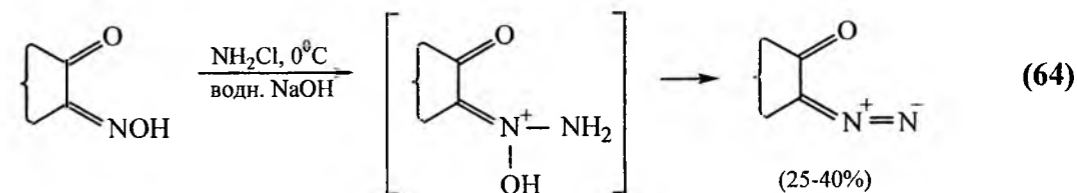
1,4-хінондіазиди можуть бути синтезовані з хінонів через їх моно-4-толуенсульфогідрозони.

34. γ-Атом Нітрогену в азиді сульфінгової кислоти є електрофільним і електрофільно заміщає активовані положення в похідних бензену і нафталену, наприклад, у феноксид-аніоні, з утворенням 1-тозил-3-арилтриазену. В присутності основ останній дисоціює в хінондіазид і аренсульфінат [32]:



35. Реакція з 1-нафтолом приводить до утворення 1,2-нафтохінондіазидів.

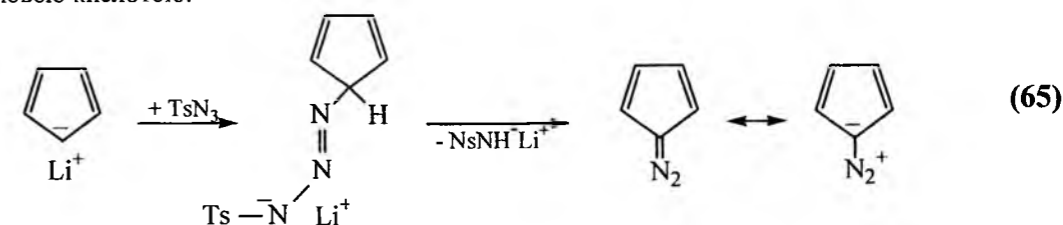
Циклічні діазокетони можна отримати з монооксимів циклічних α-дикетонів і хлораміну (реакція Форстера):



Реакція (64) дозволяє отримати різноманітні циклічні діазокетони, наприклад діазокамфору, діазоінданон і т.п. При використанні хлораміну в момент виділення (до суміші лужного розчину оксиму і NH_4OH додають по краплях розчин NaOCl) виходи діазокетонів підвищуються до 60%. Хлорамін можна замінити гідроксил-аміноссульфоновою кислотою.

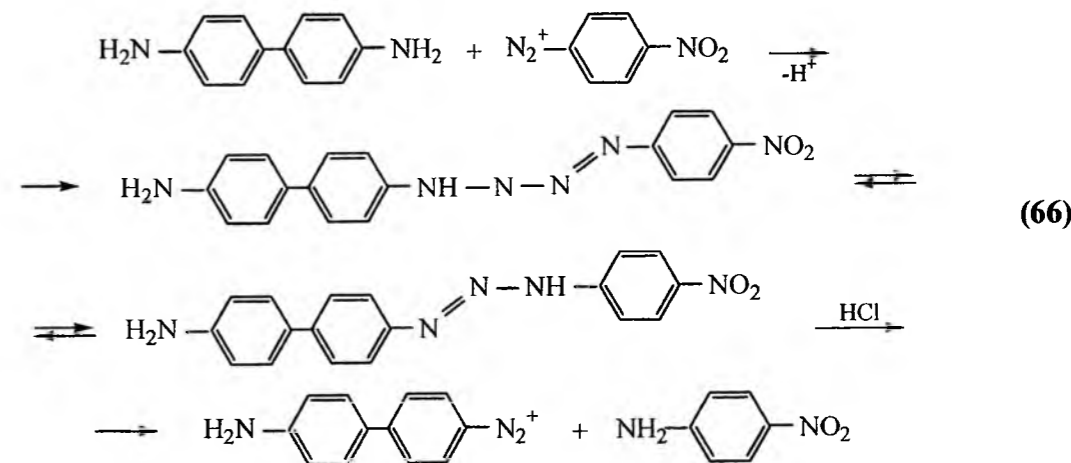
36. Цим методом також можна отримати діазоалкани, α-діазокетони і подібні сполуки (реакція Бамфорда-Стівенса).

Цей метод дозволяє також синтезувати діазоциклопентадієн при взаємодії циклопентадієнлітію з тозилідами [3]:



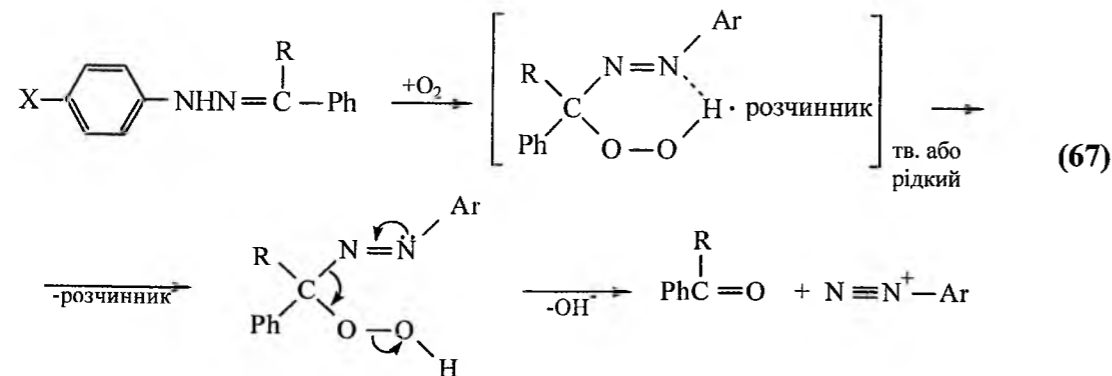
37. Ароматичні аміни при взаємодії з ароматичними діазосолями утворюють триазени, які надалі зазнають таутомерного перетворення і дисоціюють з $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ зв'язком вихідної діазосполуки. Така реакція важлива для синтезу 4-амінобіфеніл-4-діазоній-катиона, який

не вдається отримати прямим діазотуванням бензидину. Але при додаванні розчину 4-нітробензендіазоній-катиону або біфеніл-4,4-дісдіазонієвої солі до діаміну, можна отримати чисте монодіазопохідне:



38. При окисненні киснем повітря в розчині бензену арилгідрозони бензальдегіду утворюється пероксид, який легко виділяється. При його

розчиненні в 2-пропанолі в присутності 2-нафтолу або (N,N-диметиланіліну) утворюється відповідний азобарвник (але з виходом до 50%):



39. Певне коло реакцій, представляють реакції, так званого, прямого введення діазоніогрупи, оскільки вони суміщують стадії С-нітרוування, відновлення і діазотування в одну стадію. Складність проведення реакції полягає в тому, що реакція С-нітרוування проходить тільки для ароматичних вуглеводнів, які активовані введенням електрондонорних замісників або нітרוування проводять в

присутності каталізаторів (як правило солей гідраргіуму):

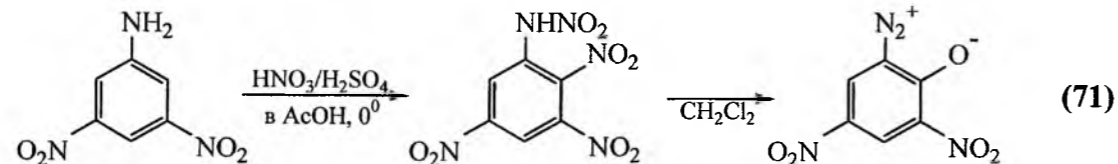


40. Так зване напівдіазотування відбувається при тривалому нагріванні похідних нітроаніліну хлоридною кислотою в середовищі оцтової кислоти:



41. При контрольованому N-нітруванні нітроанілінів з наступним термолізом

нітроаміну утворюється діазопохідне феноксид-аніону [3]:



Висновки

Даний огляд літератури свідчить про складний і особливий характер перебігу реакції діазотування для різного роду амінів. Слід відмітити, що швидкість реакції діазотування

суттєвою мірою залежить від кислотності середовища та від природи кислоти, яку використовують як середовище, а також від температури, оскільки швидкість реакції діазотування пропорційна швидкості розкладу діазосполук із її підвищенням.

Література

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Том 2, Органическая химия, полутом 2. – Москва, 1979. – 511-896 с.
2. IUPAC: Nomenclature for Organic Chemical. Revised Nomenclature, Ions, Radical Ions, and Related Species, Pure Appl. V. 65, 1993. – С. 1357.
3. Чекалин М.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов: учебное пособие [для химических техникумов] / М.А. Чекалин, Б.В. Пассет, Б.А. Иоффе. – [изд. 2-е перераб.]. – Л.: Химия, 1980. – 472 с.: 91 рис., 6 табл. – Предм. указатель: с. 459-465.
4. Бородин В.Ф. Химия красителей: учебник [для студентов химико-технологических специальностей вузов текстильной и легкой промышленности] – М.: Химия, 1981. – 248 с.: 11 рис., 17 табл. – Предм. указатель: с. 241-247.
5. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей – Москва-Ленинград: ОНТИ, 1934. – 540 с. – Предм. указатель: с. 534-540.

6. Zollinger H. Diazo chemistry: 2 p. – P. I. Aromatic and heteroaromatic compounds / Zollinger H. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 1994. – 457 p. – ISBN 3-527-29213-6 (Weinheim...), ISBN 1-56081-878-6 (New York).
7. Цоллингер Г. Химия азокрасителей / Цоллингер Г. [пер. с нем.] – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 363 с.
8. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / Альберт А., Сергент Е. [пер. с англ. Б.Ю. Беляева, В.И. Зайонца, И.Я. Квитко, Б.В. Пассет] / под ред. проф. Б.А. Порай-Кошица. – Л.: Химия, 1980. – 179 с.
9. Larkworthy L.F. // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 3116, 3304.
10. Challis B.C., Ridd J.H. // J. Chem. Soc. – 1962. – P. 52.
11. de Fabricio E.C., Kalatzis E., Ridd J.R. // J. Chem. Soc. – 1966. – V. B. – P. 533.
12. Nguyen M.T., Hegarty A.F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1959. – V. 2. – P. 2037.
13. Kalatzis E., Ridd J.H. // J. Chem. Soc. – 1966. – V. B. – P. 529.
14. Zollinger H. // Helv. Chim. Acta. – 1988. – V. 71. – P. 1661.
15. Challis B.C., Ridd J.H. // Proc. Chem. Soc. – 1960. – P. 245.
16. Schmid H., Hallaba E. // Monatsh. Chem. – 1956. – V. 87. – P. 560.
17. Schmid H., Fouad M.G. // Monatsh. Chem. – 1957. – V. 88. – P. 631.
18. Stedman G., Whincup P.A.E. // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 5796.
19. Al-Mallah K., Colling P., Stedman G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans– 1974. – P. 2469.
20. Markovits G.Y., Schwartz S.E., Newman L. // Inorg. Chem. – 1981. – V.20. – P.445.
21. Crampton M.R., Thompson J.T., Williams D.L.H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1979. – V. 2. – P.18.
22. Bunton C.A., Llewellyn D.R., Stedman G. // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 568.
23. Meyer T.A., Williams D.L.H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1981. – V. 2. – P. 361/
24. Casado J., Castro A., Leis J.R., Quintela A.L., Mosquera M.M. // Monatsh. Chem. – 1983a. – V. 114. – P. 639.
25. Casado J., Castro A., Iglesias E., Peña M.E., Tato J.V. // Can. J. Chem. – 1986. – V. 64. – P. 133.
26. Hovinen J., Finneman J.I., Satapathy S.N., Ho J., Fishbein J.C. // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V.114. – P. 10321.
27. Саундерс К. Ароматические диазосоединения и их техническое применение / Саундерс К. [пер. с англ. А.М. Федоровой] / под ред. проф. В.М. Родионовой. – М.: Редакция химической литературы ГОНТИ-НКТП, 1938. – 260 с.
28. Коробицына И.К. Ароматические диазосоединения. – Л.: Химия, 1985. – 251 с.
29. Horwitz J.P., Grakauskas V.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V.79. – P. 1243.
30. Barben I.K., Suschtzky H. // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 2735.
31. Olah G.A., Overchuk N.A., Lapierre J.C. // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V.87. – P. 5786.
32. Tedder J.M., Webster B. // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 4417.

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мокляк М.Г. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

А.С. Федорів, Б.Л. Литвин

Використання продуктів хемічної модифікації рослинних олій як альтернатива нафтової сировини (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

На основі ріпакової олії отримано біодизельне паливо, описано оптимальні параметри процесу та розроблено експрес-метод контролю реакції. Також в процесі роботи на основі рослинних жирів отримано нові йоногенні поверхнево-активні речовини. Підібрано оптимальні параметри синтезу, а саме: співвідношення ріпакової олії і кубового залишку, температуру реакції і час реакції. Досліджено фізико-хемічні властивості речовин катйонного характеру.

Ключові слова: ріпакова олія, біодизельне паливо, мастильні матеріали, катйонні поверхнево-активні речовини, катйонний жир.

A.S. Fedoriv, B.L. Lytvyn

Using of products of chemical modification of vegetable oils as alternative of oil raw material (review)

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Where got the biodiesel fuel on the basis of rape seed oil, the optimum parameters of process are described and the express -method of control of reaction is developed. In the process of work it is got new ionogenic superficially active matters on the basis of vegetable fats. The optimum parameters of synthesis are neat, namely correlation of rape oil and cube remain, temperature of reaction and time of reaction. Physical and chemical properties of matters of cationic character are explored.

Key words: rape seed oil, biodiesel fuel, lubricating materials, cationic superficially active matters, cationic fat.

Стаття поступила до редакції 21.09.2009; прийнята до друку 23.10.2009.

I. Альтернативні поновлювальні джерела енергії

Україна належить до енергодефіцитних країн, оскільки забезпечена власними паливно-енергетичними ресурсами лише на $\approx 53\%$. Залежність від імпорту нафти більшість розвинених країн розглядають як проблему національної й енергетичної безпеки. Окрім того, широке використання нафтопродуктів як джерел енергії становить значну небезпеку для навколишнього природного середовища. Залежність від імпорту нафти, ціна на яку невблаганно підвищується, а також значне погіршення екологічного стану доводило стимулюють інтенсивний пошук альтернативних поновлювальних джерел енергії. До поновлювальних джерел енергії належать наступні:

- енергія сонячного випромінювання, що досягає поверхні Землі;
- гідравлічна енергія стоку рік;
- енергія припливів і відпливів океанських вод, що відбуваються під впливом Місяця;
- енергія світового Океану у вигляді хвиль, тепла морів і океанів;
- геотермальна енергія (внутрішнє тепло Землі);
- енергія біомаси (сільськогосподарських культур та їхніх відходів, деревини, водоростей, інших рослинних матеріалів тощо);
- енергія вітру [1].

Наразі альтернативною поновлювальною сировиною є жири рослинного і тваринного походження. Соняшникова та ріпакова оливи є основною вихідною сировиною жиропереробної промисловості [2].

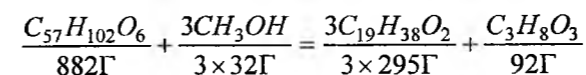
Олії та продукти їх хемічної модифікації можуть бути основою для одержання паливних (біодизельне паливо) та мастильних матеріалів,

поверхнево-активних речовин. За можливостями отримання, фізико-хемічними властивостями і ціною оптимальною як базовий матеріал є ріпакова олива.

На сьогодні для України настав час розвивати власні потужності для виробництва біодизельного палива.

II. Біодизельне паливо

З хемічного погляду біодизельне паливо є сумішшю метилових ефірів насичених і ненасичених жирних кислот, які утворюються в процесі реакції переетерифікації, тобто обміну молекули гліцерину на три молекули метанолу. Процес проводять за невисоких температур в присутності каталізатора (мегілату натрію або гідроксидів лужних металів). Узагальнивши середній склад жирних кислот ріпакової олії можна скласти таке рівняння реакції:



Переводячи на 100 кг тригліцериду отримуємо:

100 кг + 10,88 кг = 100,45 кг + 10,43 кг, відповідно.

Для того щоб змістити реакцію вправо потрібно ввести надлишок метанолу. Якщо надлишок становить 100%, то вихід збільшиться до 98%. Залежно від обраної технології, процес проводять з надлишком метанолу 40 – 60%, потім залишок відганяють. Для одержання 1000 кг (1136 л) продукту потрібно 50 кВт теплової енергії, 25 кВт електроенергії, 6 кг допоміжного фільтруючого матеріалу. При цьому, окрім біодизелю, виходить близько 200 кг сирого гліцерину, який можна також використати з технологічною метою. Вимоги до якості біодизельного палива та вихідної олії представлені в таблиці.

На сьогодні існує багато схем і технологій виробництва метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії. З кожним роком вони стають все досконаліші, але контролю процесу залишається недосконалим.

У гідрогенізаційному виробництві для контролю за процесом гідрування часто використовують рефрактометричний метод. Метод заснований на тому, що показник рефракції (заломлення) є адитивною величиною та між ним і молекулярною масою є емпірична залежність. Цей підхід застосовували і у наших дослідженнях. Вимірювання проводили на рефрактометрі РЛУ.

Таблиця

Вимоги до показників якості ріпакової олії і метилових ефірів

Показник	Одиниця розмірності	Ріпакова олія	Метиловий ефір
Густина при 288 К	кг/м ³	900-930	860-900
Цетанове число			> 51
Вміст сірки	мг/м ³	< 20	< 10
Температура спалаху	К	493	374
Питома енергоємність	мДж/кг	35	35
Вміст золи	%	< 0,01	< 0,02
Вміст води	мг/кг	750	500
В'язкість при 313 К	мм ² /с	< 38	3,5-5,0
Кислотне число	мг	< 2	0,5
Йодне число	КОН/м	100-120	< 120
Вміст ефірів	г/100г	-	> 96,6
Вміст метилового ефіру ліноленової кислоти	%	-	< 12
Вміст метанолу	%	-	< 0,2
Вміст моногліцеридів	%	-	< 0,8
Вміст вільного гліцерину	%	-	< 0,25
Вміст фосфору	мг/кг	< 15	< 10

Показники заломлення вихідних речовин було взято із довідникових даних та визначено експериментально. Створено модельні суміші реакційної маси такого складу: вихідна олія : метанол : гліцерин : метиловий ефіри із різним відсотковим вмістом продуктів реакції (метилових ефірів жирних кислот), зберігаючи пропорційність компонентів. Присутністю моно- та дигліцеридів знехтували. В результаті отримали лінійну залежність показника заломлення від вмісту метилових ефірів жирних кислот. Після цього провели реакцію переетерифікації, кожні 20 хв. вимірюючи показник заломлення. Результати досліджень показали, що значення показника заломлення реакційної маси від часу має лінійну залежність. Таким чином, такий експрес-метод можна застосувати під час інтенсифікації та оптимізації процесу проведення реакції [3].

Відповідно до «Програми розвитку виробництва біодизельного палива на період до 2010 р.», Україна повинна виробляти і споживати у 2010 р. понад 520 тис. т біодизельного палива. Біологічне паливо може бути змішане зі звичайним дизельним паливом у будь-якій пропорції – навіть невелика кількість біодизелю призводить до більш чистої емісії і кращого змащування деталей двигуна, а саме 1% біодизеля збільшить змащування на 65%, а краще змащування означає повільніше зношування двигуна. Заміна частини дизельного палива на біодизельне дасть змогу забезпечити всю техніку бінарним паливом раціонального складу: 30% біодизельного + 70% дизельного палива, причому варто зауважити, що не потрібно ніяких модифікацій двигуна. Температура спалаху біопалива вища за температуру спалаху звичайного дизельного пального майже вдвічі, а це робить біодизельне пальне набагато безпечнішим звичайного дизельного палива. Вихлопні викиди при згорянні біодизельного палива на 75% чистіші від звичайного дизельного палива. Від біодизеля істотно менше неспалених вуглеводнів, чадних газів та інших макрочасток.

Мастильні матеріали

Мастильні матеріали – один із напрямків заміни нафтової сировини на відновлювальну. Спектр використання рослинних олій як мастильних матеріалів дуже широкий, а в умовах стрімкого темпу розвитку хемії жирів – збільшується. Нижче наведено лише окремі випадки застосування:

- пальмової оливи у складі мастильно-охолоджуючих технологічних засобів – для прокатки металів;

- ріпакової оливи і оливи з суріпиці у сульфидованому вигляді для антифрикційних присадок;

- бавовняної оливи у вихідному, гідрованому або сульфидованому стані – для багатофункціональних присадок;

- соєвої оливи – для протизносних і антифрикційних присадок.

Ефективним способом модифікації гліцеридів рослинних олій є введення в їх структуру трибохемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до окиснення. Як протизносні і протизадирні присадки використовують 3% порошку сірки та 2,5-5% сульфидованої ріпакової оливи, які додають до пластичних мастил на основі нафтових олій, загущених літєвими, натрієвими милами та силікагелем. Мастильні композиції на основі рослинних олій застосовують як консерваційні мастила [4].

На відміну від нафтової оливи у системах рослинна олива – наповнювач виявлено взаємний вплив дисперсійного середовища і наповнювача: додавання до рицинової оливи 5 – 30% порошку слюди, графіту, дисульфиду молібдену призводить до збільшення навантаження до задиру і зменшення зносу при зростанні концентрації наповнювача.

Мастила для приладів з покращеними протизносними властивостями готують на полярних оливах, наприклад, на рициновій оліві, а додавання олеїнової кислоти до нафтової оливи зменшує коефіцієнт тертя та збільшує зносостійкість криці. Для отримання пластичних мастил застосовують продукти переробки рослинних олій: саломаси, технічний стеарин, олеїн, 12-оксистеаринову кислоту, частіше – рицинову, ріпакову і бавовняну оливи [4].

Застосування рослинних олій та їх відходів хемічних модифікацій як альтернативи нафтовим оливам, синтетичним рідинам для виробництва рідких олій, присадок, пластичних мастил та мастильно-охолоджуючих технічних засобів дозволяє вирішувати складні технічні та екологічні проблеми [5].

Поверхнево-активні речовини

Ще однією з галузей використання рослинних олій є синтез поверхнево-активних речовин. Взаємодією аміновмісних речовин із ріпаковою можна отримати катйонні поверхнево-активні речовини, які знаходять широке застосування в побутовій хемії, дорожньому будівництві, нафтогазовій та металообробній промисловості [6]. Такі сполуки можуть також використовуватись для поліпшення техніко-економічних показників буріння свердловин та підвищення змащувальних властивостей бурових розчинів. Прикладом є продукт взаємодії кубового залишку виробництва β – оксіетилетилендіаміну [7] із ріпаковою олією – катйонний жир. Катйонний жир в лабораторних умовах отримували наведеним нижче методом.

У 3-х горлу колбу, оснащену мішалкою, термометром, алотермовою банею завантажують розрахункову кількість ріпакової олії, кубовий залишок підігрітий до температури 333 – 343 К, включають нагрів, мішалку. Реакційну масу нагрівають до температури 423 – 438 К і витримують протягом 6 год. Після закінчення витримки відбирають пробу на аналіз. При позитивному результаті аналізу відключають нагрів, масу охолоджують до температури 313 – 323 К і вивантажують з колби. При негативному результаті аналізу витримку продовжують. Отриманий за оптимальних параметрів катйонний жир являє собою в'язку рідину темно-коричневого кольору із специфічним запахом. Розчинний у воді, спирті, ацетоні, нерозчинний в бензолі, толуолі.

Катйонний жир та аналогічні продукти застосовують як:

- основи для виготовлення водних емульсій, в тому числі мастильно-охолоджуючих технологічних засобів для обробки металів;

- емульсії для антикорозійного міжопераційного (тимчасового) захисту виробів металу;

- добавки до мінеральних мастил для захисту від корозії сільськогосподарської техніки та технологічних об'єктів нафтової промисловості [8];

- як жируючі допоміжні препарати в процесі обробки шкіри та хутра [9].

Економічна роль таких катйонних ПАР, не дивлячись на малий об'єм їх виробництва, перевищує економічну значимість аніонних ПАР, одержаних із мінеральної сировини. Це обумовлено універсальністю дії катйонних ПАР меншою концентрацією ефективною дії, можливість отримання на базі одного класу сполук більшого асортименту ПАР із заданими властивостями і діапазоном дії.

Отже, альтернативою імпорту нафтової сировини є вирощування олієносних рослин. Хороші умови для вирощування ріпаку є у

Вінницькій, Житомирській, Івано-Франківській, Київській, Львівській, Волинській, Рівненській, Тернопільській, Хмельницькій, Чернівецькій областях і Автономній Республіці Крим. Тоді як соняшник успішно дозріває в Одеській, Херсонській, Миколаївській, Запорізькій, Кіровоградській, Черкаській, Вінницькій та інших областях.

При збільшенні посівних площ під ріпак в Івано-Франківській області з 3,46 тис. га до 34,6 тис. га можна було би одержати 47 тис. тонн ріпакового насіння і, таким чином, мінімум 52 мільйони гривень поступлень аграрному сектору Івано-Франківщини. Окрім цього при переробці даного насіння на місці можна отримати біля 14 тис. тонн ріпакової олії та 12-13 тис. тонн чистого біодизельного пального, а також до 240 тис. тонн екологічно чистого дизельного пального (на 50% менше викидів в атмосферу CO₂ порівняно з традиційним паливом).

Висновки

1. Біодизельне паливо є альтернативою мінерального дизельного палива. Змішування біодизельного із дизельним паливом дозволить ВАТ «Укрнафта» значно збільшити об'єми виробництва цього енергоресурсу, та покращити екологічну ситуацію. Нафтову сировину ж можна використати в хемічній промисловості в органічному синтезі.

2. Перспективним є застосування рослинних олій в якості мастильних матеріалів. Модифікувавши їх можна отримати матеріали із дуже цінними технологічними властивостями.

3. Поверхнево-активні речовини, що одержані на основі рослинних олій відрізняються універсальністю дії та широким спектром застосування, це: інгібітори корозії, допоміжні речовини при бурінні свердловин, деемульгатори тощо.

Література

1. Кустовська А.Д., Іванов С.В., Косенко О.І. Альтернативні палива. - К.: НАНУ, 2007.- 268 с.
2. Федорів А.С., Литвин Б.Л. Біодизельне паливо як шлях до вирішення проблеми збереження нафтогазової сировини // Збірник наукових праць Науково-технічної конференції «Перспективи нарощування та збереження енергетичних ресурсів України».- Івано-Франківськ, 06-08 грудня 2006 р.- С. 102-109.
3. Федорів А., Шкрібляк О., Литвин Б. Технологічні аспекти та аналітичний контроль переетерифікації тригліцеридів рослинних олій метиловим спиртом // Збірник наукових праць: 11 наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2007».- Львів, 30 травня - 1 червня 2007 р.- С. 121.
4. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Рослинні оливи як альтернатива мастильним матеріалам і присадкам // Вісник Прикарпатського університету.-2002.- №3.-С.117-142.
5. Литвин Б.Л., Федорів А.С., Курганський В.С., Брускова Д.Я. Синтез і дослідження оксіетильованих аміновмісних похідних ортофосфорної кислоти як компонентів змащувально-охолоджуючих технологічних середовищ // Фізика і хімія твердого тіла. - 2007.- Т 8, №1. -

С. 152-158.

6. Федорів А.С., Вишневський Р.І., Литвин Б.Л. Хімічна модифікація рослинних олій о- та п-нуклеофільними реагентами // Тези доп. І Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів, і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення". – Донецьк, 27-29 березня 2007р.-С. 92.
7. Литвин Б.Л., Федорів А.С. Переробка кубового залишку стадії дистиляції при виробництві β - оксіетилетилендіаміну в змашувально – охолоджуючі рідини (ЗОР) для алмазної обробки скла // Сборник научных статей XIV международной научно-практической конференции.-2006р.-ТІ.-с. 367-369.
8. Федорів А.С., Вишневський Р.М., Литвин Б.Л. Цілеспрямований синтез сполук із антикорозійними властивостями на основі рослинних олій // Тези доп. ХХІ Української конференції з органічної хімії.- Чернігів, 1–5 жовтня 2007р.- С.339.
9. Федорів А.С., Литвин Б.Л., Вишневський Р.М., Соляник І.Р. Одержання катіонних ПАВ взаємодією кубового залишку виробництва β – оксіетилетилендіаміну з жирами для застосування їх при обробці поверхні шкіри та хутра // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2007. - № 590. - С. 180-185.

Федорів А.С. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Литвин Б.Л. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

АНАЛІТИЧНА ХЕМІЯ

УДК 543.3.628.16

О.М. Верста-Ядлош, М.В. Копилюк, В.В. Левінський

Мінеральні води Закарпаття та їх газовий склад

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розглянуто закономірності формування мінеральних вод Закарпаття та загальну характеристику газового вмісту і ступеня мінералізації мінеральних вод. Виявлені основні природні фактори, що формують склад мінеральних вод Закарпаття.

Ключові слова: мінеральна вода, джерело, свердловина, мінералізація, глибина, дебіт, температура, газовий склад, йонний склад, мікроелементи, породи, аналіза, розчин.

O.M. Versta-Yadlosh, M.V. Kopylyuk, V.V. Levinsky

Mineral waters of Zakarpathian and their gas contains

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The conformities of formation of mineral waters of Zakarpathian and general characteristic of gas content and degree of mineralization of mineral waters are considered. The basic natural factors that formation contains of mineral waters of Zakarpathian are disclosed.

Key words: mineral water, spring, borehole, mineralization, depth, debit, temperature, gas composition, ionic composition, microelements, sort, analysis, solution.

Стаття постуила до редакції 15.09.2009; прийнята до друку 27.10.2009.

Вступ

Aqua omnia sunt (лат.) – вода існує всюди. Різноманітні її властивості, багаточисленні форми, надзвичайно важлива біологічна роль. Завдяки своїм фізичним і хемічним властивостям – в основному розчинності – вона набуває дивного розмаїття, що виражається в багатстві хемічного складу розчинених у ній речовин.

На земній кулі не так багато місць, де завдяки природним і геологічним умовам на порівняно невеликій площі формується велике розмаїття підземних вод.

Атмосферні води, взаємодіючи з добре промитими верхніми водоносними горизонтами Складчастих Карпат, дають початок слабомінералізованим гідрокарбонатним магнієво-кальцієвим водам з невеликою кількістю сульфатів. Насичуючись при підніманні по розломах із глибини вуглекислою,

інфільтраційні води стають агресивними, їх розчинна властивість різко зростає і набуває хемічного характеру. Формуються вуглекислі мінеральні води гідрокарбонатного магнієво-кальцієвого складу. Разом з тим, приходить вивільнення співосаджених елементів у більш ранні епохи супроводжуючих мікроелементів: Цинку, Купруму, Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколу та ін.

У більш жорстких умовах при підвищенні тиску і температури під дією вуглекислоти проходить хемічне вивітрювання добре промитих вулканічних порід і пісковиків. Цей процес призводить до формування вуглекислих гідрокарбонатних натрієвих вод з мінералізацією 0,2-30,5 г/л. Характер формування, наявність вуглекислоти, сольовий склад вод сприяють появі у водах аномально високих кількостей Літію, Калію, Купруму, Цинку, Барію, Бору, Алюмінію, Кремнієвої кислоти, Арсену, Плюмбуму, Молибдену і Флуору.

У тому випадку, коли вуглекислотне розкладання відбувається в закритих, погано промитих осадових відкладах морського генезису, тріщинами виводяться на поверхню вуглекислі гідрокарбонатно-хлоридні натрієві води. Вони багаті мікроелементами, як за вмістом, так і за їх розмаїттям. Для вод цієї групи характерний аномально високий вміст Бору, Астату.

Дуже важко прослідкувати шляхи формування хемічного складу мінеральних вод, адже в процесі міграції води окремих груп змішуються. При змішуванні відбувається не тільки фізичне розбавлення, але і хемічна взаємодія, яка призводить до осадження одних і збільшення міграційної властивості інших компонентів.

Об'єктом досліджень є природні водні ресурси. Предметом досліджень є мінеральні води Закарпаття.

Основні природні фактори формування мінеральних вод

Закономірності формування хемічного складу мінеральних вод. У формуванні геологічної структури Закарпаття беруть участь породи палеозойського (225 – 400 млн. років тому), мезозойського (140 – 225 млн. років тому) і кайнозойського (до 140 млн. років тому) періодів. Різноманітність хемічного складу порід сприяє утворенню різних типів підземних мінеральних вод [1].

Багаті атмосферні опади в Карпатах, інфільтруючись, поповнюють запаси підземних вод і переміщуються по тріщинах і порах гірських порід у напрямку до міжгірських западин і прогинів. Однією з найбільш глибоких міжгірських западин є Центральнокарпатська (Верховинська) депресія, яка відділяє Полонинський хребет від Вододільного в напрямку з північного заходу до південного сходу. На дні та схилах цієї депресії розташовано багато джерел підземних вод, у тому числі й мінеральних. Зонами природного розвантаження родовищ підземних вод є також глибокі долини рік Тиси, Терєблї, Рїки, Латориці, Ужа та їх приток [9].

У Закарпатській області є мінеральні води майже всіх основних бальнеологічних груп.

У надрах альпійських гірських складчастих систем на відносно невеликих глибинах до цього часу зберігається залишок вулканічного тепла, під впливом якого змінюються породи і утворюється вуглекислий газ. Знаходячись у надрах під великим тиском, він насичує підземні води, які здатні розчиняти гірські породи; ці процеси призводять до утворення різновидів вуглекислих вод [5].

На Закарпатті є потужні родовища вуглекислих гідрокарбонатно-натрієвих вод типу

Боржомі і вуглекислих хлоридно-гідрокарбонатно-натрієвих або гідрокарбонатно-хлоридно-натрієвих типу Єсентуки. В області є також вуглекислі гідрокарбонатно-кальцієві або кальцієво-магнієві води типу забайкальських Нарзанів («аршанів») і вуглекислі хлоридно-натрієві води типу Наугейм [2].

Деякі закарпатські вуглекислі води містять у собі бальнеологічно значну кількість Феруму і (або) Астату.

Досить характерною рисою вуглекислих вод Закарпаття є мінімальний вміст сульфатів, при наявності в деяких із них підвищеної кількості Флуору, метаборної та кремнієвої кислот [3].

Родовища вуглекислих гідрокарбонатно-натрієвих вод типу Боржомі зосереджені переважно в Свалявському районі. Найбільш важливі серед них Полянське, Новополянське, Голубинське (Лужанське), Свалявське, Плосківське і Неліпинське родовища. Вони використовуються бальнеологічними санаторіями «Поляна», «Сонячне Закарпаття» і «Квітка Полонини», а також заводами і цехами розливу мінеральних вод Поляна Квасова, Лужанська, Плосківська [7].

Деякі мінеральні води, близькі за своїм хемічним складом до вод типу Єсентуки (це окремі води джерел і свердловин біля сіл Кваси, Драгове), містять значну кількість біологічно активного Арсену.

Мінералізація. Температура. Газовий склад. Мінералізація природних вод Закарпаття змінюється в широких межах (1 – 156 г/л), при цьому більше 60% джерел характеризується слабкою мінералізацією (до 2 г/л), потім йдуть води середньої мінералізації (до 15 г/л), води і розсоли високої мінералізації представлені одиничними пробами (рис. 1) [9].

Геотермічний градієнт зростає від 1,35°C/100м в Складчастих Карпатах до (3,57 – 8,0°C)/100м у Закарпатському прогині. Більш прогрітою є Чоп-Мукачевська улоговина, де геотермічний градієнт досягає (5,0 – 8,0°C)/100м. За спостереженнями температура води джерел коливається в межах 9 – 16°C. Свердловини виводять на поверхню води, температура яких складає 23 – 57°C [3].

Газовий склад. Всі мінеральні води містять ту чи іншу кількість розчинених газів. У нормальних умовах у воді добре розчинні H₂S, CO₂, NH₃. Вуглекислі гази, азот, водень, кисень, а також благородні гази слаборозчинні. Розчинність газів залежить від тиску і температури: з підвищенням тиском вона зростає, а з підвищенням температури – спочатку знижується, а потім досягаючи певного максимуму знову зростає. Газова складова води бере активну участь у формуванні складу природних вод. Одні гази, насичуючи підземні води і змінюючи їх рН і Eh, сприяють міграції ряду компонентів із порід у воду, інші – випаданню їх в осад. Так, вуглекислота, сприяючи

розчиненню карбонатної речовини породи, визначає формування гідрокарбонатних кальцієвих вод, багатих цинком і міддю. А в сірководневих водах, як правило, не зустрічаються йони важких металів. Ця складна взаємодія визначає різновидність підземних вод [4].

Закарпаття – велика провінція вуглекислих мінеральних вод. Виявлені води, в газовому складі яких вуглекислота складає 100%, а також вуглекислі води з домішкою в газовій фазі сірководню, азоту, метану. Окрім вуглекислих зустрічаються сірководневі, азотні, метанові води, але їх кількість, в порівнянні з вуглекислими незначна [9].

Виявлено, що для вод Складчастих Карпат кількість спонтанних і розчинених газів в загальний вміст газів суттєво змінюються.

Спонтанного газу виділяється від 96 до 1280 мг/л, розчиненого – від 66 до 1851 мг/л. У водах відсутній як спонтанний, так і розчинений кисень, водень і оксид вуглецю. В цілому для мінеральних вод Складчастих Карпат характерні вуглекислі води з високим газовим вмістом, у вигляді домішок зустрічаються сірководень, метан, азот [11].

Газовий склад мінеральних вод Закарпатського прогину інакший. Тут переважають слабо сірководневі води.

У середній частині Вигорлат-Гутинського вулканічного хребта знаходиться Синяк, у водах якого вміст сірководню досягає 68 мг/л. У Чоп-Мукачівській западині зустрічаються води, що мають азотно-метановий газовий (Іванівна, Гараздівка) і метановий (Боржава, Залужжя, Росток) склад. На межах розломів –

Берегівського і Ужгородського підйомів – в мінеральних водах з'являється вуглекислота (до 1,8 г/л).

У мінеральних водах Солотвинської западини частіше за все спостерігається невеликий вміст сірководню (до 13 мг/л). Тільки у водах с. Водиця виявлено 52 мг/л H₂S. Вуглекислота в кількості до 0,9 г/л у водах цієї зони проявляється в периферійних ділянках на стику Солотвинської западини і Складчастої частини Карпат. Як відомо, вуглекислота природних вод має головним чином біохемічне чи хемічне походження [14].

Проаналізуємо умови, що сприяють генерації великої кількості вуглекислоти в районі.

За даними геофізичних досліджень (В.В. Науменко і ін., 1983), на глибині 20 – 30 км під Закарпатським прогином і внутрішньою частиною Складчастих Карпат виявлена ділянка магматичного розплаву, яка, як вважають автори, обумовлює процеси тектомагматичної активізації регіону і високу прогрітність надр. У Чоп-Мукачівській западині відмічається найвищий геотермічний градієнт (5,0 – 8,0°C/100м), а південніше, в межах Венгерської низовини, він досягає 5,55°C/100м. Геотермічний градієнт знижується в напрямку до Складчастих Карпат. Одночасно змінюється і газовий склад вод: від азотних і азотно-метанових у Венгерській низовині і Закарпатському прогині до сильно вуглекислих в Складчастих Карпатах, до метанових і сірководневих в Прикарпатському прогині, в прогрітих, більш закритих структурах води багаті на гази повітряного і біогенного походження. Наявність карбонатної речовини різко змінює характер газової складової вод: проявляються більша кількість вуглекислоти [15].

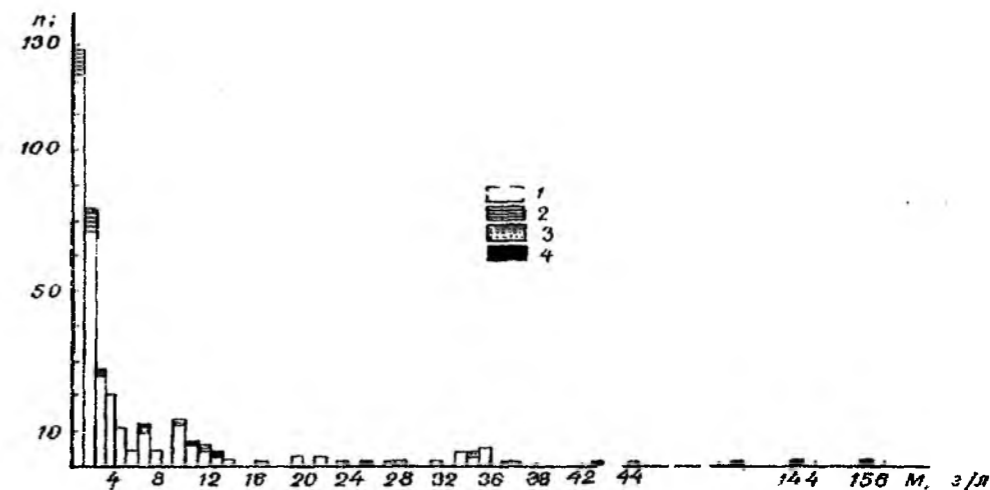
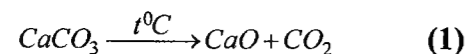
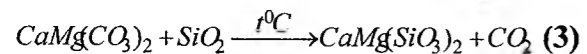
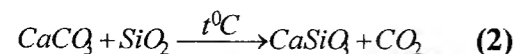


Рис. 1. Розподіл мінеральних вод за мінералізацією: 1 – води карбонатного типу; 2 – води сульфатно-натрієвого типу підтипу сульфатного типу; 3 – води сульфатно-магнієвого типу підтипу сульфатного типу; 4 – води хлоридного типу.

Відомо, що для генерації CO_2 необхідні карбонатні породи, в процесі розкладання яких виділяється вуглекислота:



За С. Матсуо, вуглекислота виділяється також при взаємодії карбонатних порід з магмою, що містить кремнезем:



Карбонатомісні породи переважають в Складчастих Карпатах. Тепер необхідно вяснити нижню температурну межу, починаючи з якої проходить вивільнення вуглекислоти із порід. Кальцит починає розкладатись з виділенням CO_2 з 885°C , а карбонати магнію – з 373°C . В той же час І.Г. Киссин і С.І. Пахомов довели, що при дії дистильованої води, хлоридно-натрієвих розчинів і розчину типу морської води на породи, що вміщують карбонатну речовину, генерація вуглекислоти розпочинається за температури $75 - 100^\circ\text{C}$ (а в деяких випадках навіть за 50°C). Як видно із експериментальних досліджень, виділення вуглекислоти та інших починається з хемічних процесів, активатором яких являються порівняно низькі температури при невисоких тисках. З посиленням цих факторів виділення вуглекислоти зростає до того часу, коли надлишок CO_2 в системі, за принципом Ле-Шательє, не перешкоджає подальшій генерації вуглекислоти [7].

Тільки постійний відтік продуктів реакції сприяє подальшій генерації вуглекислоти. В бідних карбонатною речовиною породах Закарпатського прогину, не звертаючи увагу на його найвищу в умовах області прогрітість, цей процес навряд чи протікає. За проникністю порід найбільш відкриті Складчасті Карпати, завдяки великій кількості поздовжніх і поперечних розломів, послаблених зон.

В Закарпатському прогині переважає розвиток водостійких глинистих порід. Все це разом з різницею у висотах приводить до того, що Складчасті Карпати являються областю накопичення атмосферних вод, які і стікають по їх поверхні і фільтруються вглиб. Лінія сполучення Складчастих Карпат і Закарпатського прогину – Припаннонський глибинний розлом являється

одним із головних каналів, що постачають інфільтраційні води вглиб регіону [6].

Термодинамічно нестійка система пар – вуглекислота – вода мігрує по розломам, прямуючи в ділянку з меншою температурою і тиском, пронизуючи всю складчасту ділянку Карпат і служить подальшим розчинником карбонатної речовини, разом з тим переводячи в міграційний стан і інші нестійкі компоненти. Так, у високо вуглекислих водах, виходи яких приводять до глибинних розломів, вміст амоніаку та бору різко зростає – до 150 і 600 мг/л відповідно [3].

Як видно, основна причина появи сильновуглекислих вод в Закарпатті полягає в наявності процесів регіонального метаморфізму при обов'язковій наявності карбонатної речовини в породах. Аналогічні умови спостерігаються і в інших провінціях сильно вуглекислих вод: Кавказ, Забайкалля, Південна Монголія і ін.

Мінеральні води Чоп-Мукачевської і Солотвинської впадин формуються в умовах більш ускладненого водообміну в глинистих і піщано-глинистих відкладах, вміст вуглекислоти в них невисокий, частота виявлення і кількість сірководню, а також сульфатів набагато вища, як у водах Складчастих Карпат. Про це свідчить наявність невеликого вмісту вуглекислоти у водах Закарпатського прогину як результат біогенних процесів. Одиначні високі кількості вуглекислоти, виявлені у водах прогину – це проникаюча по розломах метаморфічний CO_2 .

Високий вміст сірководню (Синяк) спричинений окисно-відновними процесами, які протікають в піритизованих породах адезіто-базальтових лав Вигорлат-Гутинської гряди. Найчастіше наявний сірководень в мінеральних водах Закарпатського прогину носить біогенний характер [8].

Висновки

1. Вивчено основні природні фактори формування мінеральних вод Закарпаття.

2. Формування всіх хемічних типів мінеральних вод Закарпаття відбувається в результаті взаємодії інфільтраційних атмосферних вод з породами різного ступеню відкритості за активної участі значних кількостей вуглекислоти.

3. Охарактеризовано гідромінеральні ресурси гірських районів Закарпаття.

Література

1. **Алекин О.А., Моричева Н.П.** К изучению сорбции микроэлементов карбонатной системы природных вод // Докл. Ан СРСР. - 1960.
2. **Бабинец А.Е., Гордиенко Е.Е., Денисова В.Р.** Лечебные минеральные воды и курорты Украины. - К.: Наук. думка, 1963. – 165 с.
3. **Бабинец А.Е., Мариус В.И., Койнов И.М.** Минеральные и термальные воды Советских Карпат. - К.: Наук. думка, 1978. – 157 с.

4. **Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М.** Микроэлементы в минеральных водах Закарпаття // Микроэлементы в медицине: Материалы Первой Всесоюзной науч. конф. - Ивано-Франковск, 1969.
5. **Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М.** Физико-химическая характеристика минеральных вод Закарпаття // Материалы итоговой науч.-практ. конф. Одесского НИИ курортологии. - К.: Здоров'я, 1970.
6. **Билак С.П.** Геохимия минеральных вод Закарпаття // Материалы XI конгр. КУГА. - К.: Наук. думка, 1970.
7. **Бикова Л.М., Сочка А.А., Тронь Г.Л.** Курорты Закарпаття. - К.: Здоров'я, 1977.
8. **Валяшко М.Г.** Основы геохимии природных вод // Сб.научн.ст. - М., 1971.
9. **Вартанян Г.С.** Месторождение углекислых вод горно-складчатых регионов. - М.: Недра, 1977.
10. **Войнар А.О.** Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. - М.: Высш.шк., 1960.
11. **Горев Л.М., Пелешенко В.И., Хильчевський В.К.** Гідрохімія України: Підручник.
12. **Государственные стандарты союза ССР.** Вода питьевая. Методы анализа. Изд. Официальное. – М., 1984.
13. **Иванов В.В., Невраев Г.А.** Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964.- 168 с.
14. **Колодий В.В., Койнов И.М.** Происхождение подземных вод Карпатського региона в свете изотопных исследований // Резюме докл. XII конгр.Карпато-Балкан. геол. асоц. - Бухарест, 1981.
15. **Крайнов С.Р.** Геохимия редких элементов в подземных водах. - М.: Недра, 1973.
16. **Крайнов С.Р., Королькова М.Х.** Распространение лития в подземных минеральных водах // Бюл. научн.-техн. информ. М.: ОНТИ ВИЭМС, 1960.
17. **Красничева В.В.** О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород // Пробл. гидрогеологии: Сб. научн. ст. - М., 1960.
18. **Лазаренко Е.О.** Метасоматичні утворення у вулканічних породах Закарпаття. – Львів: Вид. Львів. ун-ту, 1960. – 140 с.
19. **Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А.** Минералогия Закарпаття. - Львов: Изд-во Львов.ун-та, 1963. - 612 с.
20. **Мищенко В.М.** Минеральные источники Закарпаття. - Ужгород: Закарпатское областное изд-во, 1956. – 59 с.

Верста-Ядлош О.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Копилюк М.В. – викладач хемії Рахівської філії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Левінський В.В. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

А.О. Шийчук, Г.О. Сіренко

Спектральні зміни катйонного барвника метиленовий синій під час взаємодії із карбоксиметилцелюлозою

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

За допомогою спектрофотометричних методів аналізу досліджено взаємодію барвника метиленовий синій і карбоксиметилцелюлози. Виявлено суттєві зміни в спектрі системи цих речовин, порівняно із спектром чистого барвника. Виявлено можливість застосування даного явища із аналітичною метою.

Ключові слова: метиленовий синій, карбоксиметилцелюлоза, спектральні зміни, міжмолекулярні комплекси, катйонні барвники.

A.O. Shyichuk, H.O. Sirenko

Alternations in Spectra of Cationic Dye Methylene Blue Due to Interactions between the Dye and Carboxymethyl Cellulose

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Interactions between cationic dye Methylene Blue and carboxymethyl cellulose have been studied via spectrophotometry. Relating to the spectra of pure dye noticeable changes in spectra of Methylene Blue-carboxymethyl cellulose system have been found. A possibility of analytical use of the phenomenon has been found.

Key words: Methylene Blue, carboxymethyl cellulose, Spectral Changes, intermolecular complexes, cationic dyes.

Стаття поступила до редакції 15.09.2009; прийнята до друку 19.10.2009.

Вступ

Взаємодії між барвниками і полііонами досліджують вже досить тривалий час, особливо завдяки зацікавленості барвникової промисловості до цього явища. Такі взаємодії також важливі для біологічних досліджень. Важливість таких досліджень виникає з тієї причини, що біополімери, наприклад, білки або ДНК, є полііонами, а їх взаємодії з барвниками та іншими малорозмірними молекулами є близькими до таких взаємодій синтетичних полііонів [1, 2].

Головною характеристикою взаємодій катйонних барвників з полііонами є зміни в спектрі поглинання (явище метахромізму). Такий ефект пояснюють [1–18] утворенням агрегатів

барвника внаслідок підвищеної локальної концентрації останнього, що також спостерігається в концентрованих водних розчинах. Присутність молекул полііону в розчині призводить до скупчення молекул барвника біля полімерних молекул, що й призводить до метахромізму. Це явище спостерігається вже при концентраціях барвника, менших від 10^{-5} М, хоча в тих же умовах метахромізм не спостерігається для чистого розчину барвника. Схильність барвника до метахромізму в присутності полііонів пояснюється також зменшенням електростатичного відштовхування між молекулами барвника внаслідок частинної нейтралізації їх протийонами. Носіями цих протийонів є полімер,

який, окрім електростатичного ефекту, впорядковувальною дією полімерного ланцюга, внаслідок чого молекули барвника опиняються в умовах, сприятливих для π -електронних взаємодій [3].

Для більшості катйонних барвників у присутності поліаніонів максимум у спектрі поглинання зсувається в бік коротких хвиль, у той же час як поглинання, на характерних для чистого барвника довжинах хвиль, спадає. Нові смуги в спектрах таких систем відносять до димерів, тримерів і вищих агрегатів, які утворюються при зростанні локальної концентрації барвника. З іншого боку, при перевищенні певного вмісту полімеру максимум в спектрі переміщується знову в довгохвильову ділянку спектра. Іноді такий комплекс може поглинати в ділянці хвиль, до 10 нм довших відносно максимуму у «чистому» водному розчині барвника. Такий ефект пояснюється розподіленням молекул барвника вздовж надлишкових ланцюгів полімеру, внаслідок чого ці молекули опиняються далеко одна від одної. На основі цього ефекту був розроблений спектроскопічний метод визначення кількості аніонних місць в полістиренсульфонаті натрію шляхом титрування з катйонними барвниками (акридиновий оранжевий (Acridine Orange) і Піронін G (Pyronine G)) [4, 5]. Схожий метод був застосований для оцінки кількості аніонних місць в ДНК [6, 7], поліакрилової [8] і поліметакрилової [9] кислотах.

Використання барвників у біологічній практиці припадає на кінець XIX ст., коли катйонні та аніонні барвники (метиленовий синій (Methylene Blue), метиловий зелений (Methyl Green), еозин (Eosine)), були застосовані для ідентифікації різних ділянок у тканинах тваринних організмів [10].

Метод (тест) Грама, запропонований в 1884 році дацьким лікарем Х.К. Грамом (H.Ch. Gram) – метод диференціального фарбування певних бактерій. За Грама методом бактерії фарбують основними барвниками – генціановим або метиленовим фіолетовим та іншими, потім фарбник фіксують розчином йоду. При подальшому промиванні фарбованого препарату спиртом, одні бактерії виявляються міцно фарбовані (грампозитивні), а інші – незабарвлені (грамнегативні) [11].

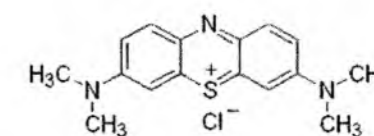
Катйонні барвники на сьогодні застосовуються у різних галузях біології. Метод забарвлення мікроорганізмів у поєднанні з флюоресцентною мікроскопією утворює потужний метод для дослідження будови клітин і тканин, а також для діагностики таких хвороб, як сухоти, обкладниця, болотна пропасниця та ін. [12].

Нуклеїнові кислоти мають сильний кислотний характер завдяки фосфатним складовим ($pK \sim 2$), в той час як білки є менш кислотними ($pK \sim 5$)

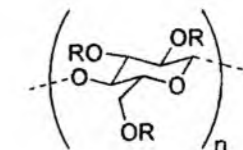
завдяки карбоксильним групам. Таким чином, у межах pH 2-5 тільки нуклеїнові кислоти будуть йонізуватися і поводитися як полііони. Тому, катйонні барвники, наприклад, профлавін (Proflavine), акридиновий оранжевий (Acridine Orange), і метиленовий синій (Methylene Blue), часто застосовують для забарвлення нуклеїнових кислот з метою відрізнення їх від білків.

Акридиновий оранжевий (Acridine Orange) також може бути використаний для дослідження змін конфігурації ДНК під час гелевого електрофорезу [13]. Піронін (Pyronine) і метиловий зелений (Methyl Green) використовуються для розрізнення ДНК і РНК. Перший селективно фарбує РНК, а другий – ДНК [14]. Етидіум бромід (Ethidium Bromide) і пропідіум йодид (Propidium Iodide) – ще два барвники, які можуть бути використані для ідентифікації різних видів ДНК [15], а також для виявлення її в гелях [16]. Акридиновий оранжевий (Acridine Orange) [17] і барвники групи «родаміни» (Rhodamines) [18] використовуються для дослідження органел-клітин.

Мета роботи полягала у дослідженні взаємодій популярного катйонного барвника метиленовий синій (Methylene Blue, MB):



та карбоксиметилцелюлози (КМЦ), яка є поліаніоном:



I. Експериментальна частина

Для вивчення взаємодії барвника метиленовий синій із КМЦ готували серію досліджуваних розчинів в мірних колбах на 100 мл, в які піпеткою вносили 50 мл $6 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника і різні кількості розчину КМЦ ($4,5 \cdot 10^{-4}$ моль-мономер/л) з бюретки. У таблиці наведені кількості розчину КМЦ і відповідні їм співвідношення КМЦ/МВ (молярна концентрація мономера КМЦ, віднесена до молярної концентрації МВ). Після додавання необхідних кількостей реагентів колби доводили до мітки дистильованою водою і витримували один день для повного встановлення рівновагового стану.

Спектри поглинання досліджуваних розчинів записувались на спектрофотометрі Hitachi в кварцевій кюветі товщиною 1,00 см, діапазон довжин хвиль 200-800 нм, крок за довжинами хвиль становив 1 нм.

Таблиця
Склад досліджуваних розчинів і відповідне їм співвідношення компонентів

Розчин КМЦ, мл	КМЦ/МВ
0	0
1	0,076
2	0,152
3	0,227
4	0,303
5	0,379
6	0,455
7	0,530
8	0,606
10	0,758
12	0,909
15	1,136
18	1,364
22	1,667
26	1,970
30	2,273

II. Результати та обговорення

Спектри розчинів, описаних в експериментальній частині, приведені на рис. 1. По осі абсцис відкладено довжину хвилі λ в нанометрах, а по осі ординат – оптичну густину D системи для певної довжини хвилі. Стрілками вказано напрямок зміни максимумів поглинання в міру зростання співвідношення мольних часток мономера КМЦ та барвника метиленового синього.

Як видно з рис. 1, максимум D при 565 нм повністю відсутній у спектрі чистого барвника і зростає в міру збільшення кількості КМЦ. З цього можна зробити висновок про утворення

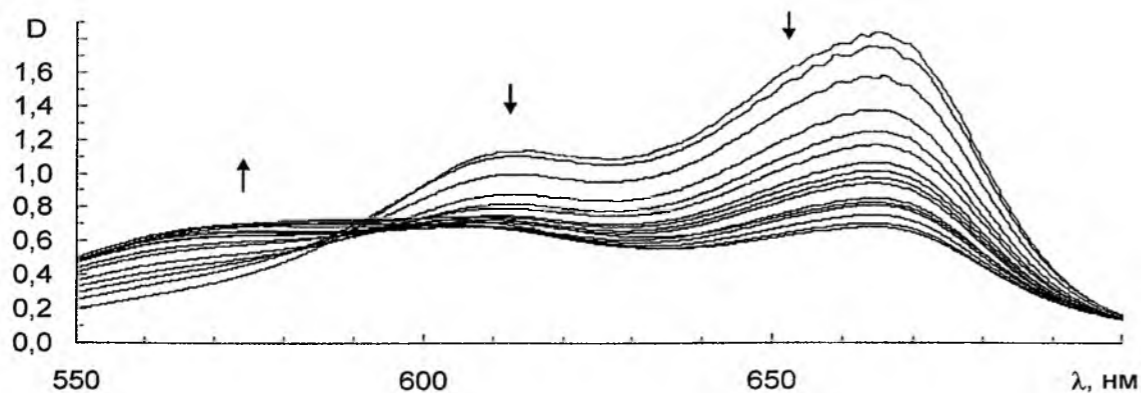


Рис. 1. Спектри системи КМЦ-МВ.

нової речовини, так як такий максимум відсутній у спектрі чистого розчину КМЦ, який є безбарвним. З літературних даних та результатів досліджень витікає висновок про утворення комплексу, в який входять КМЦ і МВ.

Спектри характеризуються ізобестичною точкою. Тобто, всі спектри відбивають доволі вузький окіл певної точки в ділянці 590 нм. Такий характер спектрів наводить на думку, що барвник (максимуми 670 і 608 нм) та його комплекс із КМЦ (565 нм) перебувають у динамічній рівновазі, положення якої залежить від кількості КМЦ.

Щоб отримати більше інформації з даних спектрів, було побудовано залежності поглинання при довжинах хвиль 670, 608 та 565 нм від співвідношення КМЦ/МВ. Ця побудова подана на рис. 2.

Як видно з рис. 2, поглинання на довжинах хвиль 670 і 608 нм майже рівномірно спадає, а поглинання на 565 нм майже рівномірно зростає до певної точки, яка відповідає співвідношенню КМЦ/МВ 0,53. При подальшому зростанні співвідношення КМЦ/МВ поглинання при цих довжинах хвиль також рівномірно змінюється, але з помітно іншим кутовим коефіцієнтом. Тобто можна говорити про певне насичення. За літературними даними можна висловити припущення про те, що весь барвник витрачається на комплексоутворення і наступне додавання КМЦ майже не призводить до збільшення кількості комплексу.

Із спектрів системи можна отримати ще декілька кількісних характеристик. Як виявилось, співвідношення оптичних густин на різних довжинах хвиль також залежать від кількості КМЦ в системі. Наприклад, можна розділити значення оптичної густини за довжиною хвилі 565 нм на значення оптичних густин за довжиною хвиль 608 та 670 нм. Графіки залежностей цих часток від співвідношення КМЦ/МВ приведені на рис. 3.

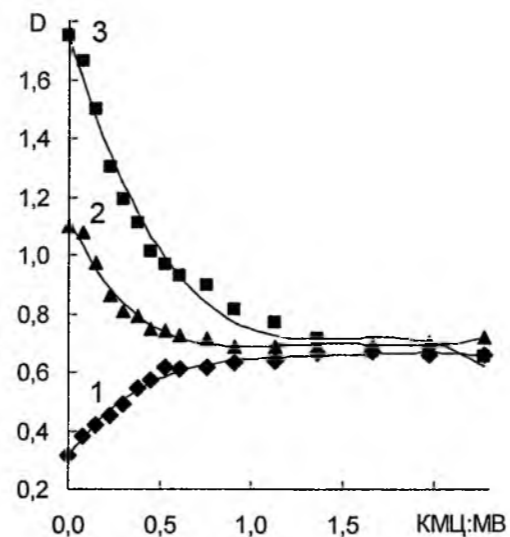


Рис. 2. Залежність оптичної густини при довжинах хвиль 565 (1), 608 (2) і 670 (3) нм від мольного співвідношення мономера КМЦ та МВ.

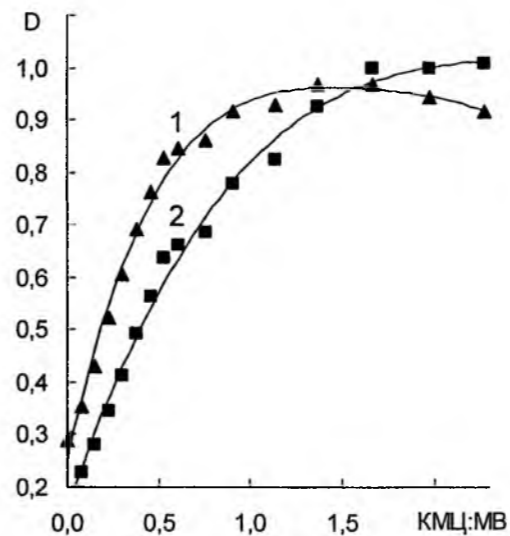


Рис. 3. Залежність співвідношення значень оптичних густин $D(\lambda_{11} = 565 \text{ нм}) : D(\lambda_{12} = 608 \text{ нм})$ (1) та $D(\lambda_{11} = 565 \text{ нм}) : D(\lambda_{13} = 670 \text{ нм})$ (2).

Як видно з рис. 3, залежності згаданих вище часток від кількості КМЦ майже не відрізняються від залежності оптичної густини системи за довжиною хвилі 565 нм. На перший погляд, відрізняється хіба що кутовий коефіцієнт, але кут зламу графіка десь такий же, як і в згаданій залежності D_{565} -КМЦ/МВ. На цій підставі можна зробити висновок про недоцільність використання співвідношень D_{565}/D_{608} і D_{565}/D_{670} .

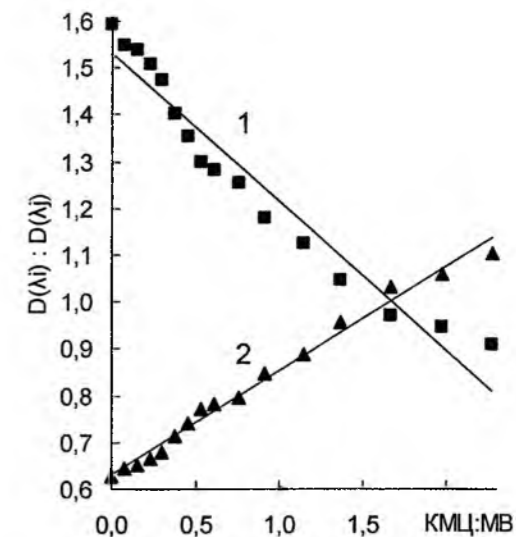


Рис. 4. Залежність співвідношення значень оптичних густин $D(\lambda_{13} = 670 \text{ нм}) : D(\lambda_{12} = 608 \text{ нм})$ (1) та $D(\lambda_{12} = 608 \text{ нм}) : D(\lambda_{13} = 670 \text{ нм})$ (2).

Децю інша картина спостерігається, якщо побудувати графіки часток D_{670}/D_{608} і D_{608}/D_{670} від співвідношення КМЦ/МВ, які приведені на рис. 4.

Лінійна ділянка в таких залежностях триває для КМЦ/МВ від 0 до 1,65, тобто, є помітно ширшою від лінійних ділянок всіх попередніх залежностей, де вона була в межах КМЦ/МВ від 0 до 0,53.

Наявність лінійних ділянок у згаданих вище залежностях означає, що є низка характеристик, які лінійно змінюються від співвідношення КМЦ/МВ, тобто, від кількості КМЦ. Така властивість даної системи означає, що є можливість застосування описаного явища для кількісного визначення КМЦ методом калібрувального графіка.

Для такого завдання дуже перспективним виявляються застосування співвідношення власних максимумів барвника, D_{670}/D_{608} і D_{608}/D_{670} , так як лінійна ділянка у їх залежності від КМЦ/МВ є найширшою (рис. 4).

У випадку застосування даного явища для кількісного аналізу КМЦ, необов'язково застосовувати запис повного спектру. Проведені дослідження дали чіткі результати щодо положення максимумів, а отже можна просто вимірювати поглинання на трьох, двох, або і на одній довжині хвилі (565, 608, 670 нм). Таке спрощення не повинно відбитися на результатах і, натомість, дозволяє використовувати простішу, дешевшу і, відповідно, доступнішу апаратуру як, наприклад, «Спекол-11», який дозволяє отримувати значення оптичної густини з точністю до третього знака після коми.

Висновки

1. За результатами спектрофотометричного дослідження взаємодії барвника метиленовий синій з карбоксиметилцелюлозою виявлено, що має місце зміна кольору системи (метахромізм).

2. Спираючись на літературні дані та результати досліджень, пояснено метахромізм барвника метиленового синього в присутності карбоксиметилцелюлози утворенням деякого

міжмолекулярного комплексу.

3. Знайдено додаткові аргументи на користь поширеної в літературі гіпотези про спричинення метахромізму агрегацією молекул барвника.

4. Встановлені умови, за якими зміни в спектрах є лінійними функціями концентрації КМЦ, що дозволяє застосувати дане явище для кількісного аналізу останньої, а також інших аніонних полімерів.

Література

1. Miguel G. Neumann, Marcio J. Tiera, The Use of Basic Dyes as Photochemical Probes // Química Nova, 16 (4), 1993, 280-287.
2. Lerman L.S. // J. Mol. Biol., 1961, 3, 18.
3. Lerman L. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1963, 49, 94.
4. Vitagliano V., Constantino L. // J. Phys. Chem., 1970, 74, 197.
5. Vitagliano V., Constantino L., Zagar A. // J. Phys. Chem., 1973, 77, 204.
6. Bradley D.F., Falsenfeld G. // Nature, 1959, 184, 1920.
7. Constantino L., Liquori A.M., Vitagliano V. // Biopolymers, 1964, 2, 1.
8. Vitagliano V. // Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry, E. Wyn Jones (Ed.), D. Riedel, Dordrecht, 1975, 437-466.
9. Barone G., Crescenzi V., Quadrifoglio F., Vitagliano V. // Ric. Sci., 1966, 36, 503.
10. Gurr E., Anaud N., Unni M.K., Aynagar N.R., Applications of Synthetic Dyes to Biological Problems // The Chemistry of Synthetic Dyes, K. Venkataraman (Ed.), Vol. VII, Academic Press, New York, 1974, 277-351.
11. Hugo W.B., Russel A.D. // Pharmaceutical Microbiology, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1977, 5.
12. Kawamoto F. // Lancet, 1991, 337, 200.
13. Bustamante C. // Ann. Rev. Biophys., Biophys. Chem., 1991, 20, 415.
14. Rosenkrans H.S., Bendich A. // Biophys. Biochim. Cytol., 1958, 4, 663.
15. Paoletti C., Le Pecq J.-B. // Methods Enzymol., 1971, 21-D, 255.
16. Guttman A., Cooke N., Anal. Chem., 1991, 63, 2028.
17. Lynch R.M., Fogarty K.E., Fay F.S. // J. Cell. Biol., 1991, 112, 385.
18. Ratinaud M.H., Leprat P., Julien R. // Cytometry, 1988, 9, 206.

Шийчук А.О. – магістрант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.893 (088.8)

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець

Вплив вмісту компонентів композиційного полімерного матеріалу на основі політетрафторетилену на його механічні властивості

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Методами математичного планування експерименту та пошуку оптимальних рішень досліджено вплив вмісту твердого мастила дисульфиду молібдену та технологічних параметрів (вмісту спеціального вуглецевого волокна, часу його попереднього подрібнення та часу змішування композиції) на механічні властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна.

Ключові слова: композиційний матеріал, політетрафторетилен, вуглецеве волокно, міцність при розриві, відносне видовження при розтягуванні, питома ударна в'язкість, тверде мастило, час змішування композиції, час попереднього подрібнення.

Н.О. Sirenko, L.Ya. Midak, I.V. Kravets'

The Influence of components' concentration of composite material based on polytetrafluorethylene on its mechanical properties

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The influence of concentration of solid oil and technological factors (concentration of special carbon fiber, time of its previous pounding and time of mixing of composition) on mechanical properties of composite materials based on polytetrafluorethylene and carbon fiber is researched using methods of mathematics planning of experiment and search of optimal decisions.

Key words: composite material, polytetrafluorethylene, carbon fiber, strength in explosion, relative lengthening in stretching, specific percussion viscosity, solid oil, time of mixing of composition, time of its previous pounding.

Стаття поступила до редакції 3.09.2009; прийнята до друку 16.10.2009.

Вступ

Композиційні матеріали, які отримані за хемо-механо-активаційною технологією [1], що армовані низькомодульними вуглецевими або високомодульними графітованими волокнами і дисперсними наповнювачами набувають все більшого використання для створення деталей і вузлів машин і апаратури з високими вимогами щодо механічної міцності, антифрикційних властивостей та ін. [2]. Вони можуть бути

застосовані у парі з титаном, сталями та їх стопами у рухомих і нерухомих ущільненнях рідинних хроматографів, ущільнювальних елементах реакторів, насосів хемічних виробництв, які працюють у висококонцентрованих сольових розчинах або водних розчинах сильних кислот і лугів тощо [3].

Мета роботи полягала в тому, щоб виявити вплив вмісту твердого мастила (дисульфиду молібдену MoS₂) та спеціального вуглецевого волокна (ВВ), часу попереднього подрібнення ВВ

та часу змішування композиції на високообертному агрегаті на фізико-механічні властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) методом математичного планування експерименту.

I. Експериментальна частина

Вуглецева тканина була виготовлена з гідратцелюлозної, шляхом попередньої обробки у 20% водному розчині антипиренів $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1) і відпалювання в середовищі природного газу послідовно при кінцевих температурах $723 \pm 10 \text{ K}$ та $1123 \pm 20 \text{ K}$ зі швидкістю протягування через руркову піч опору «Таммана» 10 м за годину.

Виготовлена вуглецева тканина УТМ-8 містила: 60-65% С, 1,1-4,5% Н, 3,5-4,5% О, 3,0-3,6% сполук В та 3,0-3,6% сполук Р, 21-26% зола [4] (за мінімальним вмістом Н і О елементний склад відповідав формулі $\text{C}_{36}\text{H}_5\text{O}$ [5]). На поверхні волокна тканини містився піровуглець (внаслідок часткового розкладу метану), пекові та смоляні відкладення [1]. Вуглецева тканина УТМ-8 мала: розривну міцність 70-235 Н/см по основі та 20-100 Н/см по підтканню, волокна тканини мали діаметр 10-12 мкм, міцність при розриві 0,52-0,60 ГПа, модуль пружності 27-47 ГПа [6].

Смужки тканини $\sim 3 \times 3$ см попередньо подрібнювали в дробарці ножового типу МРП-1 при 7000 об/хв. (частота обертання ножа 117 с^{-1} , максимальна швидкість 78 м/с) на протязі від 4 до 28 хв., змішували з порошками ПТФЕ марки «фторлон-4» та дисульфіду молібдену марки МВЧ-1 (розмір частинок 5-14 мкм, основна фракція 7 мкм) і, разом з тим, подрібнювали композицію в цій дробарці з такими ж параметрами на протязі від 3,5 до 31,5 хв. до об'ємного (масового) розподілу волокон за довжинами l за ймовірним законом Вейбулла [7]:

$$p_l(l) = \frac{\delta}{\alpha} \cdot \frac{1}{\Gamma(1 + \frac{1}{\alpha})} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\frac{1}{\alpha}}\right],$$

де $\Gamma(x)$ – гама-функція

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \exp(-t) \cdot t^{x-1} dt$$

$p_l(l) = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ – щільність ймовірності розподілу волокон за довжинами; α параметрами розподілу:

- після попереднього подрібнення волокон $\alpha = 80-1000$ мкм; $\delta = 0,25-3,8$;
- після змішування і подрібнення композиції $\alpha = 50-700$ мкм; $\delta = 0,5-4,2$.

Підбір і перевірку підпорядкування емпіричного розподілу теоретичному здійснювали за процедурою [8] і критеріями χ^2 [9].

Зразки виробляли з композиції пресуванням за технологією переробки фторопластів [10].

Зразки після пресування і термообробки витримували при 296-298 K не менше 14 днів, а потім їх 24 год. кондиціювали згідно ГОСТ 10681-75 при $296 \pm 1 \text{ K}$ і відносній вологості $65 \pm 2\%$. При цих же параметрах проводили випробування.

Міцність при розриві σ_r , визначали згідно ГОСТ 11262-80. Відносне видовження при розтягуванні визначали на кільцевих зразках діаметрами $d=50 \times 40$ мм і висотою $h=10$ мм за допомогою жорстких напівдисків за ГОСТ 11262-80. Механічні випробування проводили на машині «Інстрон» із швидкістю руху повзуна 0,25 см/хв. Питому ударну в'язкість визначали на стернях діаметром $d=15$ мм і довжиною $h=80$ мм при випробуваннях за методом Шарпі на ударному копрі КМ-0,4 згідно ГОСТ 4647-80. Похибка вимірювання коливалася в межах 5-15% для міцності і 10-20% для ударної в'язкості.

II. Результати та обговорення

Оптимізацію проводили за такими параметрами: міцності при розриві ($\sigma_{p,k}$), відносного видовження при розтягуванні (ϵ_k) та питомої ударної в'язкості (A_k) при варіюванні таких факторів: вмісту твердого мастила дисульфіду молібдену MoS_2 (C_{MoS_2}), вмісту низькомодульного вуглецевого волокна ($C_{\text{ВВ}}$), часу змішування композиції в МРП-1 ($t_{\text{зм}}$), часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна в МРП-1 ($t_{\text{подр}}$) (табл.). Вплив твердого мастила (з одночасною зміною технологічних параметрів) на механічні властивості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ досліджено за чотирифакторним рототабельним планом другого порядку [11, 12]. Порядок реалізації точок плану був рандомізований за таблицею випадкових чисел [13].

Матриця планування і обробка результатів експерименту за процедурою [11, 12] дозволили отримати математичну модель у загальному вигляді поліномом другого порядку:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{k=4} b_j x_j + \sum_{i,j=1}^{k=4} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k=4} b_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

де b_j, b_{ij}, b_{ii} ($j, i = 0, 1, 2, 3, 4$) – коефіцієнти рівняння (1), або в канонічній формі:

$$Y - Y_s = \mathbf{B}_{11} X_1^2 + \mathbf{B}_{22} X_2^2 + \mathbf{B}_{33} X_3^2 + \mathbf{B}_{44} X_4^2, \quad (2)$$

де Y_s – координати нового центру; \mathbf{B}_{ij} – коефіцієнти рівняння (1) в канонічній формі (2); X_j – нові змінні.

Для обробки експериментальних даних і отримання математичних моделей функцій відгуку використали формули [11, 12], число повторних дослідів в кожній точці плану дорівнювало 3. Однорідність ряду дисперсій оцінювали за критеріями Фішера і Кохрана, для визначення значимості коефіцієнтів моделі

Позначення факторів, інтервали та рівні варіювання

Найменування фактора	Розмірність	Натуральне позначення	Кодоване позначення	Рівні варіювання					Інтервал варіювання
				-2	-1	0	+1	+2	
Вміст твердого мастила дисульфіду молібдену MoS_2	Мас. %	C_{MoS_2}	X_1	1	5	9	13	17	4
Вміст низькомодульного вуглецевого волокна	Мас. %	$C_{\text{ВВ}}$	X_2	7,5	12,5	17,5	22,5	27,5	5
Час змішування композиції	хв.	$t_{\text{зм}}$	X_3	3,5	10,5	17,5	24,5	31,5	7
Час попереднього подрібнення вуглецевого волокна	хв.	$t_{\text{подр}}$	X_4	4	10	16	22	28	6

використовували t -критерій Стьюдента, адекватності моделі – F -критерій Фішера [8, 14, 15], а побудову двовимірних перерізів поверхонь функцій відгуку здійснювали за процедурою [12]. Всі гіпотези приймали чи відкидали з рівнем значущості критерію 0,05.

У результаті реалізації плану одержані рівняння поверхні відгуку (3)-(5), які адекватно описують залежності міцності при розриві ($\sigma_{p,k}$), відносного видовження при розтягуванні (ϵ_k) та питомої ударної в'язкості (A_k) від досліджуваних факторів.

$$\sigma_{p,k} = 16,496 - 0,913x_1 - 1,466x_2 + 0,469x_3 + 0,661x_1x_2 - 0,234x_1x_3 + 0,269x_1x_4 + 0,254x_2x_3 - 0,339x_2x_4 - 0,464x_3x_4 - 0,183x_1^2 - 0,372x_2^2 - 0,58x_3^2 - 0,697x_4^2 \quad (3)$$

$$\epsilon_k = 31,845 - 12,414x_1 - 58,951x_2 + 10,754x_3 + 23,615x_4 + 11,944x_1x_2 + 3,619x_1x_3 - 2,044x_1x_4 - 11,069x_2x_3 - 22,581x_2x_4 - 13,831x_3x_4 + 6,651x_1^2 + 22,738x_2^2 + 2,71x_3^2 + 8,548x_4^2 \quad (4)$$

$$A_k = 28,774 - 7,885x_1 - 32,455x_2 + 5,392x_3 + 14,216x_4 + 6,469x_1x_2 - 3,306x_2x_3 - 11,881x_2x_4 - 7,669x_3x_4 + 3,570x_1^2 + 9,173x_2^2 - 2,83x_3^2 + 4,743x_4^2 \quad (5)$$

Аналіз одержаних рівнянь за допомогою інваріантів означення центру фігури та виду поверхні [12] показав, що для міцності при розриві та питомої ударної в'язкості при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_4 = 0$), а також для відносного видовження при розтягуванні при $X_1 = 0$ залежність функції відгуку від трьох факторів має вигляд еліпсоїда обертання ($J_3 \neq 0$; $J_1, J_2, J_3 > 0$; $K_4 < 0$).

При виборі оптимальних параметрів скористасмося двовимірними перерізами функцій відгуку (1) при фіксованому значенні двох факторів, що дає змогу одержати уявлення про

закономірності зміни критерію оптимізації при варіюванні факторів. Для цього, фіксуємо кожен з факторів на певному рівні (-2; 0; +2 тощо), визначаємо координати нового центру S (X_1 ; X_2), кут повороту нових осей координат (α) і перетворюємо одержані рівняння регресії в канонічні у вигляді:

$$Y - Y_s = \mathbf{B}_{11} X_1^2 + \mathbf{B}_{22} X_2^2 \quad (6)$$

Одержали наступні результати:

для міцності при розриві:
при $x_2 = 0$ і $x_3 = -2$: $S(-0,7; 0,7)$; $\alpha = 14^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y - 13,9 = -0,1532X_1^2 - 0,7268X_2^2$; (7)

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 0$: $S(-2,9; -0,56)$; $\alpha = 14^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y - 17,823 = -0,1532X_1^2 - 0,7268X_2^2$; (8)

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 2$: $S(-4,9; -1,6)$; $\alpha = 14^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y - 19,297 = -0,1532X_1^2 - 0,7268X_2^2$; (9)

для відносного видовження при розтягуванні:

при $x_1 = 0$ і $x_3 = -2$: $S(-1,98; -5,61)$; $\alpha = -29^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y + 86,257 = 28,9777X_2^2 + 2,3083X_4^2$; (10)

при $x_1 = 0$ і $x_3 = 0$: $S(1,77; 0,96)$; $\alpha = -29^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y + 9,084 = 28,9777X_2^2 + 2,3083X_4^2$; (11)

при $x_1 = 0$ і $x_3 = 2$: $S(5,52; 7,53)$; $\alpha = -29^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y + 174,97 = 28,9777X_2^2 + 2,3083X_4^2$; (12)

для питомої ударної в'язкості:
при $x_2 = 0$ і $x_3 = -2$: $S(1,1; -3,1)$; $\alpha = 0^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y + 43,721 = 3,57X_1^2 + 4,743X_4^2$; (13)

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 0$: $S(1,1; -1,5)$; $\alpha = 0^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y - 13,768 = 3,57X_1^2 + 4,743X_4^2$; (14)

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 2$: $S(1,1; 0,1)$; $\alpha = 0^\circ$;
канонічне рівняння
 $Y - 23,819 = 3,57X_1^2 + 4,743X_4^2$; (15)

На рис. 1 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку міцності при розриві ($\sigma_{p,k}$) від вмісту твердого мастила C_{MoS_2} (%) та часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна $t_{подр}$ при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ} = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв.

Аналіз цих перерізів показує, що при вмісті вуглецевого волокна у композиційному матеріалі 17,5% та мінімальному часі змішування композиції (рис. 1 а) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для високонаповнених твердим мастилом композицій при мінімальному часі подрібнення вуглецевого волокна. Зі збільшенням часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна значення міцності при розриві збільшуються, а вплив вмісту твердого мастила на функцію цілі зменшується. При збільшенні часу змішування композиції (рис. 1 б-в) координати нового центру та характер залежності змінюються. Суттєвий вплив здійснює взаємодія факторів X_1 і X_4 : при низькому часі попереднього подрібнення вуглецевого волокна зі збільшення вмісту MoS_2 у композиційному матеріалі значення міцності при розриві зменшуються; при часі попереднього подрібнення 10 – 20 хв. функція відгуку майже не залежить від фактора X_4 , а при $t_{подр} > 22$ хв. – від X_1 . Максимальні значення функції відгуку спостерігаються для низьконаповнених MoS_2 композиційних матеріалів. При збільшенні часу змішування композиції значення функції відгуку збільшуються в 1,5 – 2 рази.

На рис. 2 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку відносного видовження при розтягуванні (ϵ_k) від вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ}$ (%) та часу його попереднього подрібнення $t_{подр}$ при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв.

Аналіз цих перерізів показує, що при $C_{MoS_2} = 9\%$ та мінімальному часі змішування композиції мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для широкої ділянки факторного простору вмісту вуглецевого волокна (7,5 – 25%) та часу його попереднього подрібнення (4 – 15 хв.). Максимальні значення функції цілі спостерігаються для низьконаповнених вуглецевим волокном композиційних матеріалів при максимальному часі його подрібнення. Одночасне зменшення часу попереднього подрібнення волокна та збільшення його вмісту у композиті призводить до зменшення функції відгуку. При збільшенні часу змішування

композиції координати нового центру зміщуються, характер залежності змінюється (рис. 2 б-в), ділянка мінімальних значень звужується. Посилюється вплив вмісту вуглецевого волокна на відносне видовження при розтягуванні: максимальні значення функції відгуку спостерігаються для низьконаповнених композицій при $t_{подр} > 16$ хв. При вмісті наповнювача 10 – 17% у композиті час попереднього подрібнення вуглецевого волокна не впливає на функцію відгуку.

На рис. 3 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку питомої ударної в'язкості (A_k) від вмісту твердого мастила C_{MoS_2} (%) та часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна $t_{подр}$ при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ} = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв.

Аналіз цих перерізів показує, що при $C_{ВВ} = 17,5\%$ та мінімальному часі змішування композиції максимальні значення функції відгуку спостерігаються для низьконаповнених твердим мастилом композитів при високому часі подрібнювання наповнювача. Ділянка мінімальних значень питомої ударної в'язкості є дуже широкою (рис. 3а) і відповідає всьому факторному простору вмісту твердого мастила при часі попереднього подрібнення вуглецевого волокна 4 – 16 хв. Збільшення часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна призводить до збільшення питомої ударної в'язкості, не залежно від вмісту твердого мастила. Збільшення часу змішування композиції (рис. 3 б-в) призводить до зменшення ділянки мінімальних значень та її зміщення в сторону більшого вмісту твердого мастила та $t_{подр} = 14 - 20$ хв. Мінімальні значення функції відгуку при цьому зростають, а максимальні зменшуються. При $t_{зм} = 31,5$ хв. (рис. 3в) для низьконаповнених твердим мастилом композицій питома ударна в'язкість не залежить від часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна.

Висновки

Виявлено, що на фізико-механічні властивості досліджуваних композиційних полімерних матеріалів визначальний вплив має вміст наповнювача (вуглецевого волокна) та час його попереднього подрібнення.

Для міцності при розриві мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для високонаповнених твердим мастилом композицій при мінімальному часі подрібнення вуглецевого волокна. Зі збільшенням часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна значення міцності при розриві збільшуються, а вплив вмісту твердого мастила на функцію цілі зменшується.

Виявлено, що для відносного видовження при

розтягуванні максимальні значення функції цілі спостерігаються для низьконаповнених вуглецевим волокном композиційних матеріалів при максимальному часі його подрібнення. Одночасне зменшення часу попереднього подрібнення волокна та збільшення його вмісту у

композиті призводить до зменшення функції відгуку.

Показано, що збільшення часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна призводить до збільшення питомої ударної в'язкості, не залежно від вмісту твердого мастила.

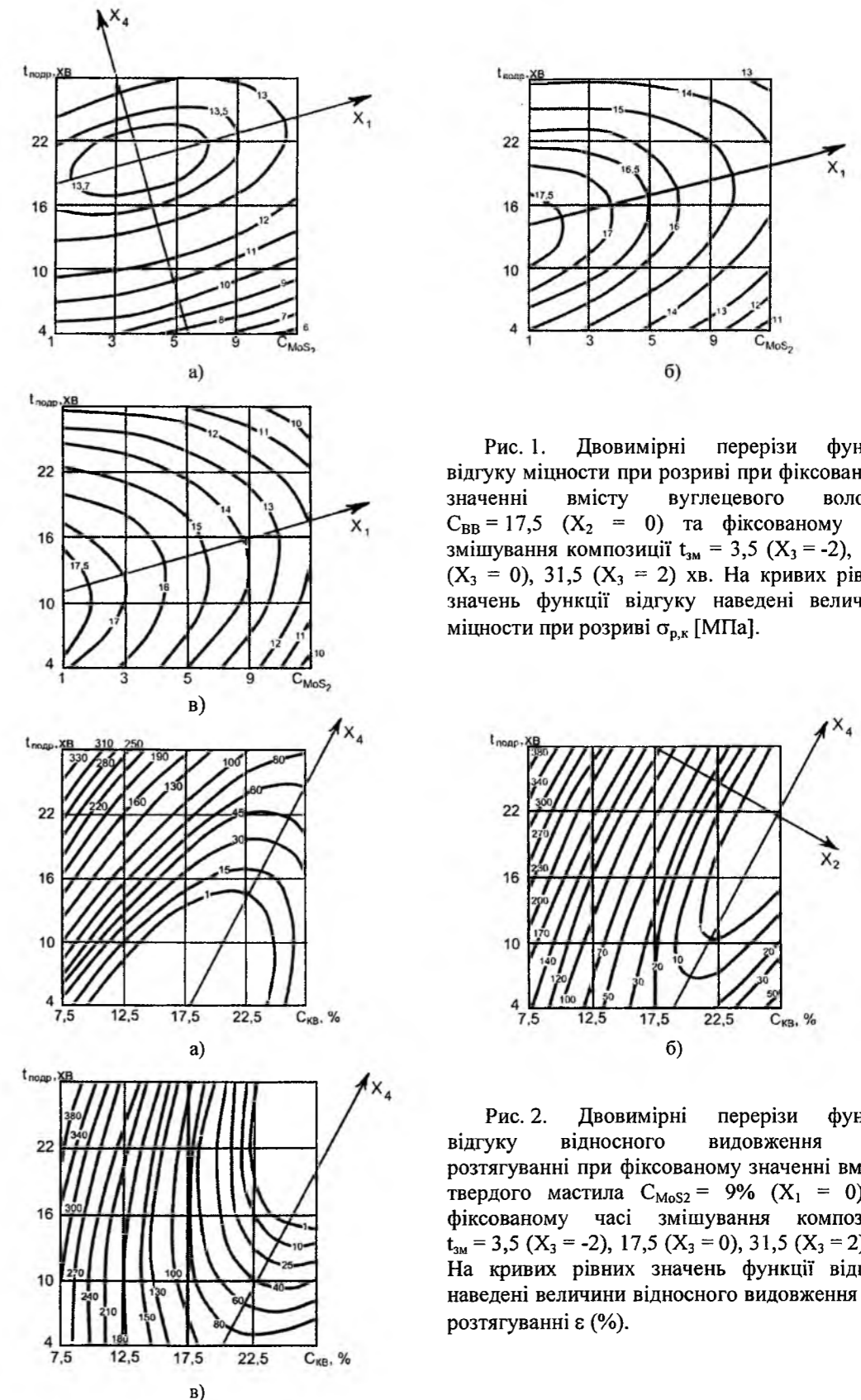


Рис. 1. Двовимірні перерізи функції відгуку міцності при розриві при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ} = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини міцності при розриві $\sigma_{p,k}$ [МПа].

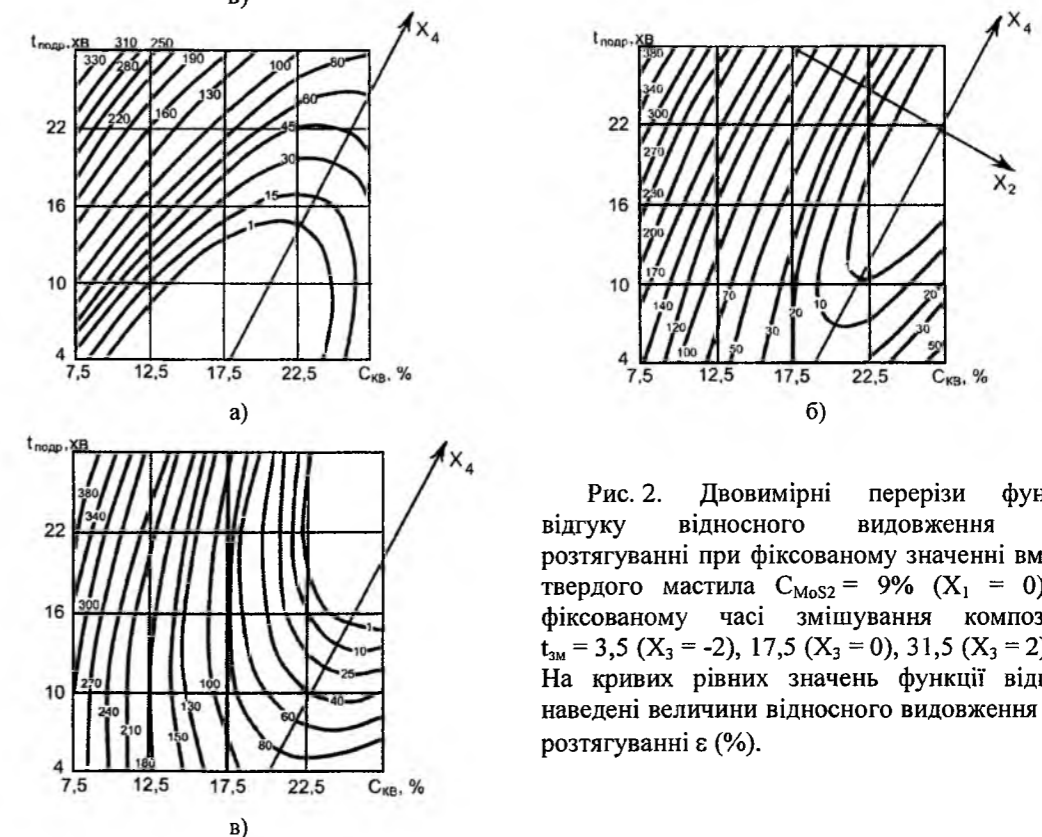


Рис. 2. Двовимірні перерізи функції відгуку відносного видовження при розтягуванні при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини відносного видовження при розтягуванні ϵ (%).

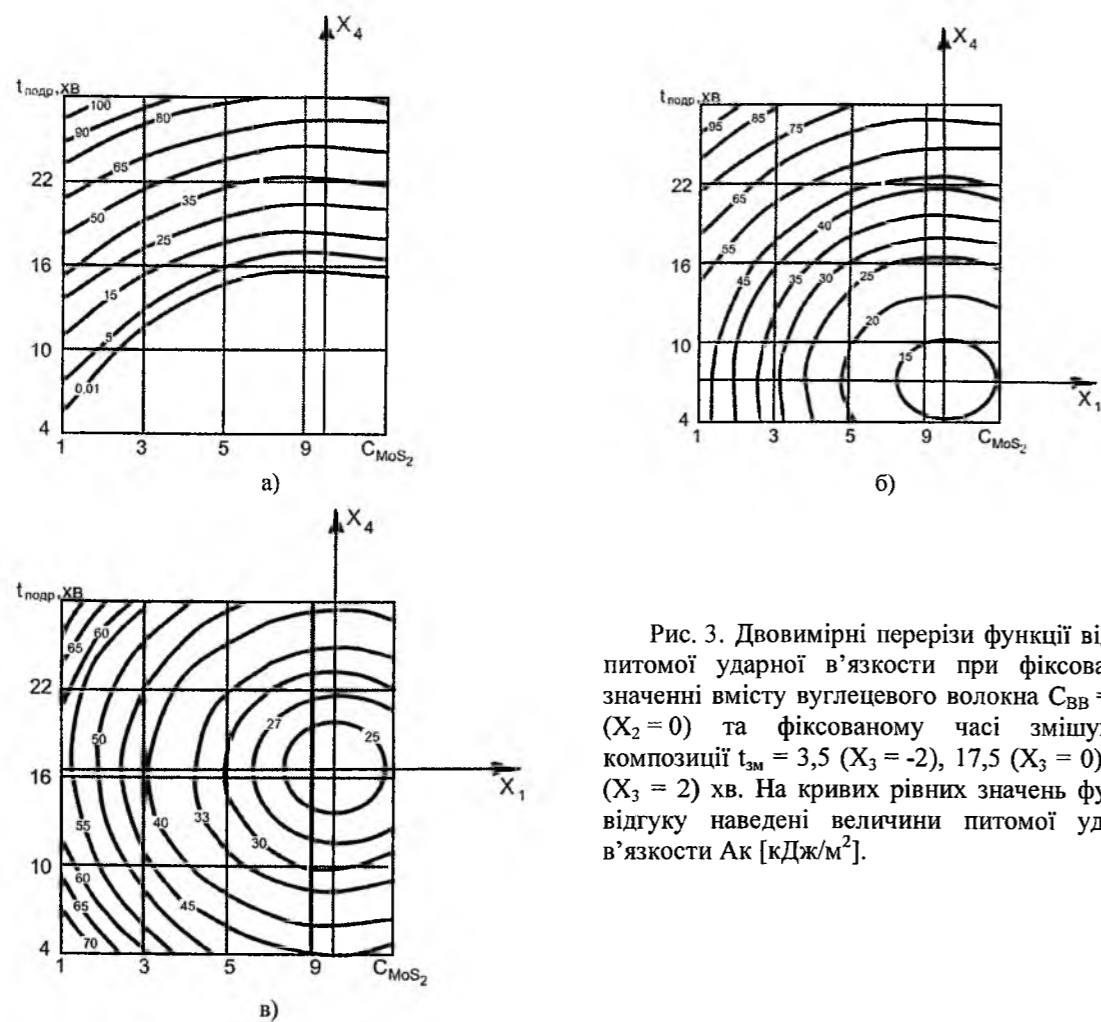


Рис. 3. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої ударної в'язкості при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ} = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини питомої ударної в'язкості A_k [кДж/м²].

Література

1. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06. - К.: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. - 431 с.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. - К.: Техніка, 1985. - 195 с.
3. Мідак Л. Антифрикційні властивості титану та його сплавів // Вісник Прикарпат. ун-ту. Сер. Хімія. - 2002. - Вип. (II). - С. 97-114.
4. Антифрикционная композиция флуор-15 / Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Свидерский, Б.О. Таланкин, С.С. Кононюк: А.с. 1244933, C08J5/16, C08L27/18. - № 3697338; Заяв. 30.11.83.- Бюл. № 26. - 1986.
5. К вопросу об изучении процесса превращения углеродистых волокон при высоких температурах / Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев // Применение синтетических материалов. - 1975. - С. 52-56.
6. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. - К.: Техніка, 1978. - 246 с.
7. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів // Композиційні полімерні матеріали. - 2003. - Т. XXV, №1. - С. 49-53.
8. Зажигаев Л.С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента / Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. - М.: Атомиздат, 1978. - 232 с.: ил., табл. - Приложение: с. 144-229 (16 табл.). - Библиогр.: с. 230-231.
9. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. - М.: Машиностроение, 1972. - 232 с.: ил., табл. - Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).
10. Справочник по пластическим массам. В 2 т / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. - М.: Химия, 1975. - Т.1. - 448 с. - Т.2. - 568 с.

11. Налимов В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.А. Чернова. - М.: Наука, 1965. - 340 с.: ил., табл. - Библиогр.: с. 328 - 338 (204 наим.). - Предмет. указ.: с. 339 - 340. - Приложения: с. 309 - 327 (I. Элементы матричной алгебры. Симплексы. II. Планы дробных реплик).
12. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента / Владислав Борисович Тихомиров. - М.: Легкая индустрия, 1974. - 264 с.: ил., табл. - Приложение: с. 255-257 (4 табл.). - Библиогр.: с. 258-261 (99 наименов.).
13. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента: Учебное пособие / А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев. - Свердловск: Изд-во Урал. политехн. ин-та, 1975. - 150 с.: ил., табл. - Библиогр.: с. 147-148 (23 наименов.).
14. Жлуктченко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. економ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. - Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктченко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 / 18.2-183 від 27.02.2001 р.]. - К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. - 336 с.: ил., табл. - Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. - Лаб. роб. після тем 14, 15. - Додатки: с. 242 - 246, 292 - 331. - Бібліогр.: с. 246 (4 назви). - ISBN 966-574-265-5.
15. Бендат Дж.С. Измерение и анализ случайных процессов / Дж.С. Бендат, А.Г. Пирсол; пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского; под ред. И.Н. Коваленко. - М.: Мир, 1971. - 408 с. - Перевод за изд.: Measurement and analysis of random data / Julius S. Bendat, Allan G. Piersol. - John Wiley and Sons, Inc. - New York-London-Sydney, 1967.: ил., табл. - Предмет. указатель: с. 403-408. - Библиогр.: с. 400-402 (59 наименов.).

Сиренко Г.О. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мідак Л.Я. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Кравець І.В. - аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Шийчук О.В. - доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 678. 046. 541. 64

С.А. Курта¹, В.С. Курганський², М.С. Курта³, О.Л. Воронич¹, Н.І. Неспляк¹

Властивості полімерних композицій на основі емульсійного полівінілхлориду

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²ЗАТ «ПОЛІКОМ», вул. Шкільна, 2, смт. Брошнів-Осада,
Рожнятівський р-н, Івано-Франківська обл., 77611, Україна
³Фірма «VAVIN», м. Калуш Івано-Франківської обл., Україна

Робота присвячена вивченню властивостей емульсійного полівінілхлориду (ПВХ), пластизолів на його основі та виробів з них. За результатами дослідження зроблена оцінка різних за складом пластизолів на основі промислових марок ПВХ за показниками в'язкості, реології, живучості і технологічності при переробці.

Ключові слова: полівінілхлорид, пластизоль, частинки, емульсія, суспензія, в'язкість, пінопласти.

S.A. Kurta¹, V.S. Kurgansky², M.S. Kurta³, A.L. Voronych¹, N.I. Nesplyak¹

Properties of polymeric compositions based on emulsion polyvinylchloride

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²ZAO «POLIKOM», 2a, Shkilna Str., Broshniv-Osada, Ivano-Frankivsk region, 77611, Ukraine
³«VAVIN», Kalush, Ivano-Frankivsk region, Ukraine

Article is dedicated studying properties of emulsion polyvinylchloride (PVC), plastisols based on it and products from it. At this work viscosity index, rheological properties, life working and processability index of different plastisols were measured. As a result of research was made assessment of plastisols, based on industrial brands of PVC with different mixture ratio.

Key words: polyvinylchloride, plastisol, particle, emulsion, suspension, viscosity, foamed plastic.

Стаття поступила до редакції 11.09.2009; прийнята до друку 14.10.2009.

Вступ

Відомо, що полівінілхлоридні (ПВХ) композиції широко використовуються для одержання різних матеріалів, в тому числі м'яких спінених пінопластів, а також жорстких ПВХ-виробів на основі різних інгредієнтів композицій-наповнювачів, пластифікаторів, лубрикантів, стабілізаторів, барвників, мастил та інших речовин, описаних в літературно-патентному огляді [1]. Відомі методи переробки емульсійного ПВХ у вироби і покриття зумовлює широке

застосування ПВХ-пластизолів у різних галузях народного господарства. З кожним роком зростає кількість підприємств, які випускають на основі ПВХ-пластизолів шкірозамінники, будівельні матеріали, дитячі іграшки, кронен-пробки, а також клеї, герметизуючі суміші, захисні та декоративні покриття на шпалери і тканини. Відомі фірми за кордоном одержують ПВХ-пластизолі на основі змішування різних марок ПВХ – суспензійних (С), мікро-суспензійних (МС) і емульсійних (Е). Тому, цей напрямок і являє для нас найбільший інтерес [2].

Для здійснення вибраного напрямку нами було зроблено декілька різних композицій ПВХ-пластизолів, де головною різницею було співвідношення полівінілхлориду (ПВХ) різних марок і одержаних різними способами – емульсійним і мікросуспензійним методами. Для цього було взято за основу композиції ПВХ-пластизолів виробничих марок «Пастовіл Б» і «Пастовіл Д».

I. Експериментальна частина

Для здійснення вибраного напрямку нами було виготовлено декілька різних композицій

ПВХ-пластизолів, що були визначені для досліджень та відрізнялися співвідношенням ПВХ різних марок, одержаних емульсійним і мікросуспензійним способами. Для цього було взято основні суміші пластизолів марок «Пастовіл Б» і «Пастовіл Д».

Динамічну в'язкість вимірювали на віскозиметрі «Реотест-2» в [Па·с], згідно з вимогами методики [1]. Час зберігання ПВХ-пластизолу визначали в годинах від початку приготування композиції ПВХ-пластизолу в однакових умовах. Склад ПВХ-пластизолів наведений в табл. 1–3.

Таблиця 1

Склад композиції ПВХ-пластизолу марки «Пастовіл А»

Інгредієнт	Призначення в композиції	Вміст, %
ПВХ ЕП-6602	плівкоутворювач	39,2
ПВХ МС-6602	плівкоутворювач	10
диоктилфталат (ДОФ)	пластифікатор	44,3
титан (IV) оксид (TiO ₂)	пігмент	2,0
ЧХЗ-21 (азодикарбоамід)	піноутворювач	1,5
цинк оксид (ZnO)	наповнювач	0,5
стеарат кальцію або цинку	стабілізатор	0,5 – 1
парафін харчовий	лубрикант, мастило	1,5

Таблиця 2

Склад композицій ПВХ-пластизолу марки «Пастовіл Б»

Інгредієнт	Призначення в композиції	Вміст, %
ПВХ ЕП-6602С	плівкоутворювач	44
диоктилфталат (ДОФ)	пластифікатор	42
барій сульфат	стабілізатор	9,9
титан (IV) оксид	наповнювач	2,0
цинк оксид	пігмент	0,6
парафін харчовий	лубрикант, мастило	1,5

Таблиця 3

Склад композицій ПВХ пластизолу марки «Пастовіл Д»

Інгредієнт	Призначення в композиції	Вміст, %
полівінілхлорид ПВХ МС-6602	плівкоутворювач	49,2
диоктилфталат (ДОФ)	пластифікатор	44,3
титан (IV) оксид	наповнювач	2,0
цинк оксид	пігмент	0,5
порофор ЧХЗ-21	піноутворювач	1,5
стеарат кальцію або цинку	пігмент	11,0
парафін харчовий	лубрикант, мастило	1,5

II. Результати та обговорення

З кривих наведених на рис. 1, побудованих на основі даних, одержаних при вимірюванні динамічної в'язкості ПВХ-пластизолів марки «Пастовіл А», отриманих в лабораторних та промислових умовах, видно, що в'язкість досить стабільна і не перевищує граничної норми більше, ніж 8 Па·с. Такі пластизолі можуть зберігатися до шести місяців, при незначному збільшенні в'язкості. В'язкість цих пластизолів на 20 добу

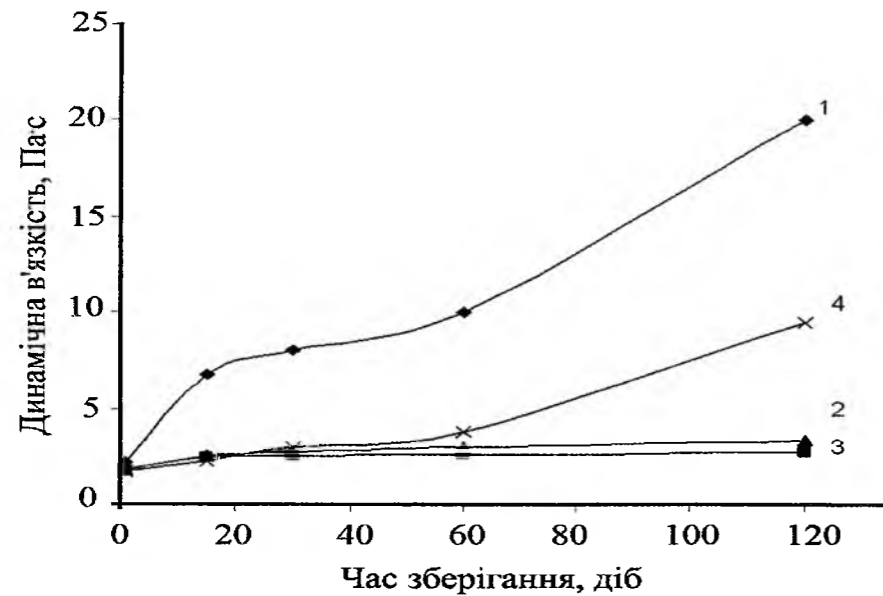


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості ПВХ-пластизолів марки «Пастовіл А» від тривалості зберігання для різних промислових марок ПВХ: 1 – ПВХ ЕП-6602С; 2 – ПВХ ЕП-6602А; 3 – ПВХ ЕП-7002А; 4 – ПВХ МС-6602.

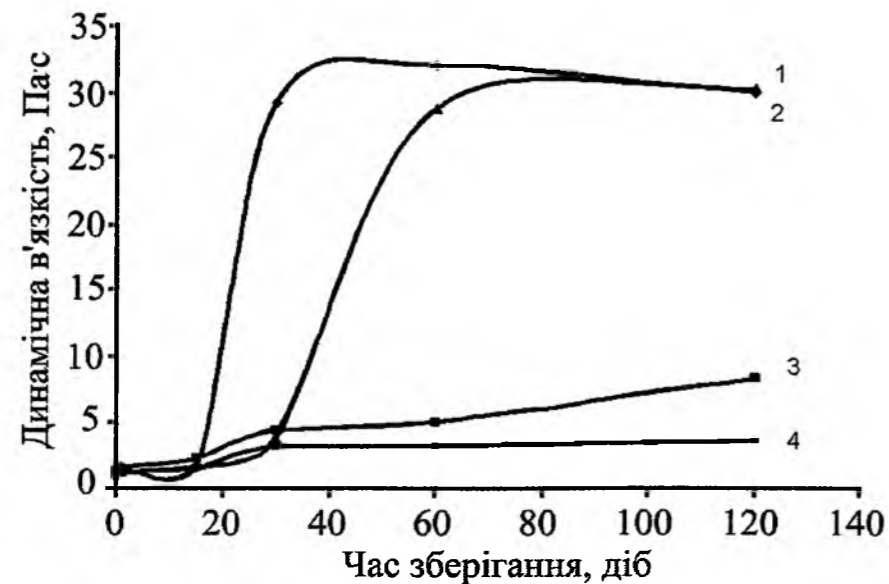


Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості ПВХ пластизолів на основі промислових марок ПВХ від часу зберігання: 1 – «Пастовіл Б» НВО «Полімери»; 2 – «Пастовіл Б» ВАТ «Оріана»; 3 – «Пастовіл А»; 4 – «Пастовіл Д».

перевищує 20 Па·с, що вище допустимої норми, що міститься у державному стандарті.

Додатково були досліджені зразки пластизолів ПВХ, на основі експериментальних промислових партій ПВХ-Е. Зміна в'язкості цих пластизолів представлена на рис. 2. Як видно з рис. 2, через 15 діб в'язкість ПВХ пластизолів марок «Пастовіл Б» НВО «Полімери» та «Пастовіл Б» ВАТ «Оріана», настільки зростає, що вони з часом стають нетекучими і непридатними для переробки за пластизольною технологією в готові вироби.

Окрім того, на рис. 2 (крива 4) наведені зміни в'язкості – живучості пластизолів марки «Пастовіл Д», приготовленого тільки на мікросуспензійному ПВХ МС-6602, а також зміна в'язкості пластизоля «Пастовіл А», склад якого ми вже наводили вище на основі емульсійного ПВХ ЕП-6602А (крива 2, рис. 1) – нової марки полівінілхлориду, одержаної за технологією зародкового латексу [2].

Як видно з рис. 2, обидва ці пластизолі витримують випробування на живучість, їх динамічна в'язкість зростає за 120 діб, але не перевищує 8 Па·с і зберігається на протязі 6 місяців.

Таким чином, нами було показано, що ПВХ пластизолі, приготовлені за рецептурою «Пастовіла А» за технічними умовами підходять і майже не відрізняються за показниками від ПВХ пластизолів, приготовлених за рецептурою «Пастовіл Д». У новій рецептурі «Пастовіл А», частину мікросуспензійного ПВХ МС-6602;

(39,2%) замінено на емульсійний ПВХ ЕП-6602А, що дало позитивний результат (табл. 1).

Цікаво було знайти причину такої різниці між мікросуспензійним ПВХ-МС та емульсійним ПВХ-ЕП і дати відповідь: чому інші емульсійні марки ПВХ не придатні для приготування цих пластизолів? Очевидно це пов'язано з зародковою технологією одержання ПВХ ЕП-6602А, що описана і захищена патентом України [2], яка відрізняється від звичайної технології одержання емульсійного ПВХ ЕП-6602С. Ця технологія [3] приводить до зміни властивостей ПВХ ЕП-6602А, що було досліджено шляхом розрахунку гістограм розподілу за розмірами частинок порошку ПВХ і латексу ПВХ ЕП-6602А, які наведені на рис. 3. і рис. 4. На рис. 3. наведені гістограми порошоків емульсійного ПВХ, одержаного за різними технологіями. Так криві 1, 2, 3 відображають розподіл за розміром частинок емульсійного ПВХ, одержаного за звичайною технологією в цеху ПВХ (марка ПВХ ЕП-6602С).

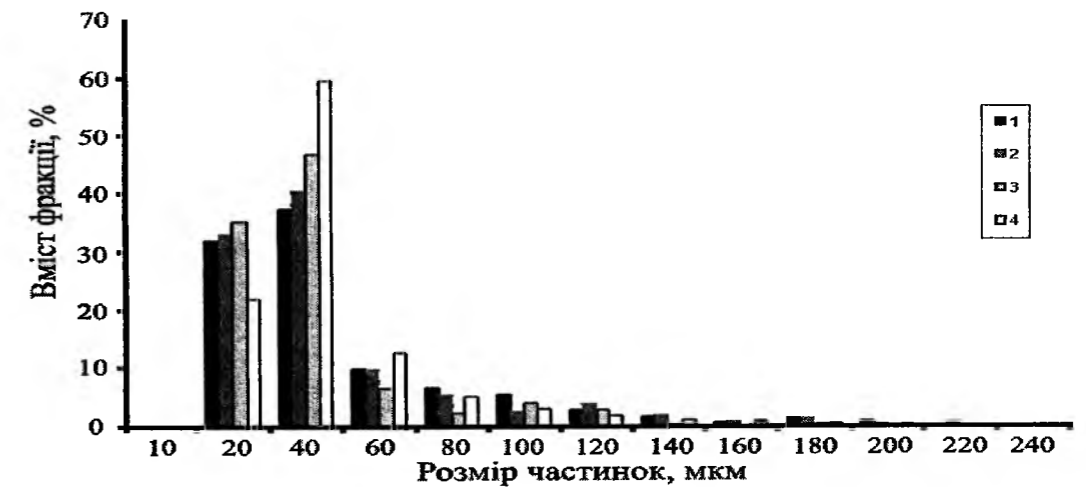


Рис. 3. Гістограма порошоків емульсійного ПВХ різних марок: 1, 2 – ПВХ ЕП-6602-С; 3 – ПВХ ЕП-7002-С; 4 – ПВХ ЕП-6602-А.

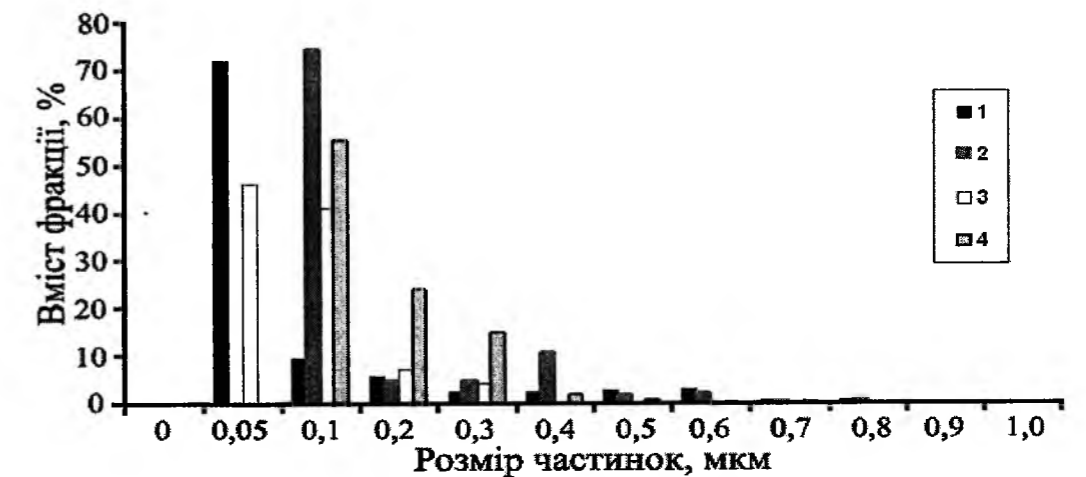


Рис. 4. Гістограма латексів емульсійного ПВХ різних марок: 1 – латекс ПВХ ЕП-6602С; 2, 4 – латекс ПВХ ЕП-6602А; 3 – латекс ПВХ ЕП-7002С.

З цих кривих видно, що емульсійний ПВХ характеризується широким полідисперсним розділенням частинок порошку за розмірами з максимумами в ділянці 20 мкм і 40 мкм, що є причиною швидкого поглинання пластифікатора дрібними частинками (<20 мкм) звичайного емульсійного ПВХ ЕП-6602С. У цей же час для ПВХ ЕП-6602А (крива 4, рис. 3.) характерний більш вузький розподіл частинок за розмірами – монодисперсний з максимумами в одній ділянці близько 40 мкм, з одночасним зменшенням кількості дрібних частинок порошку ПВХ у порівнянні з маркою ПВХ ЕП-6602С, яка одержана за звичайною технологією без зародкового латексу.

Крім цього, були досліджені латекси – водні дисперсії емульсійного ПВХ, одержані за різними технологіями. Так, на рис. 4. наведені гістограми розподілу за розмірами латексних частинок ПВХ для звичайного емульсійного ПВХ ЕП-6602С, для ПВХ ЕП-6602А, а також ПВХ ЕП-7002С на зародковому латексі за технологією НДІ «Полімерів» м. Дзержинськ. Як видно з аналізу гістограм, звичайний ПВХ-латекс (рис. 4, крива 1) має значну полідисперсність з максимумом в ділянці близько 0,05 мкм (середній розмір частинок) і додатковий максимум при 0,1 мкм – тобто дрібнодисперсний.

Для ПВХ ЕП-7002С, одержаного за технологією НДІ «Полімерів» (крива 3) також характерна бімодальність з максимумами в ділянці 0,05 мкм і, особливо, 0,1 мкм, тобто проходить деяке збільшення середнього розміру частинок латексу, але полідисперсність не зникає.

Тільки для ПВХ ЕП-6602А характерна монодисперсність з максимумом розміру всіх латексних частинок у ділянці 0,1 мкм (рис. 4, криві 2, 3). Тобто, ці дані підтверджують попередньо отримані результати за розподілом частинок порошків різних марок ПВХ. Для нової марки емульсійного ПВХ характерна більша монодисперсність, мономодальність та однорідність і збільшений розмір частинок, що приводить до покращення реологічних характеристик. Тобто, до зниження початкової в'язкості, її стабільності в часі – збільшення живучості, що підтверджують проведені досліді.

Висновки

У роботі досліджено в'язкісні, реологічні характеристики і живучість пластизолів різного складу на основі емульсійного і мікросуспензійного ПВХ різних марок. Показано, що на основі нової монодисперсної марки ПВХ ЕП-6602А можна одержати високоживучі, низьков'язкі пластизолі для подальшої їх переробки. Проведені успішні випробовування нового пластизолу марки «Пастовіл-А», в складі якого використовується до 70% ПВХ ЕП-6602А замість ПВХ МС-6602 при співвідношенні останніх (39,2% ПВХ ЕП-6602А і 10% ПВХ МС-6602), який за в'язкісними, реологічними властивостями і живучості задовольняє вимоги ТУ № 6-05-20-54-87 на пластизол марки «Пастовіл Д», який випускає зараз промисловість.

Література

1. Регламент виробництва полівінілхлоридних паст і пластизолів. – ВАТ «Оріана», м. Калуш. – 1995. – С. 67.
2. Авт. св. №1631983 «Спосіб одержання пастоутворюючого ПВХ» авт. Курта С.А., Хабер М.В., Курганський В.С., Волос М.М., Скакун П.Т., заявл. 09.01.1989 р., опубл. 01.11.0990р., Патент України № 2781 від 15.04.1994 р., кл. С 08 Р 2/44.
3. Курта С.А., Чуйко А.А., Хабер Н.В., Новокшонова Л.А. Получение и свойства наполненного поливинилхлорида. – Высокомолекулярные соединения, 1985, с.А., т 22, №6. – С. 1262-1268.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Курганський В.С. – кандидат хімічних наук, директор ЗАТ «Поліком».

Курта М.С. – менеджер фірми «VAVIN».

Воронич О.Л. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Несляк Н.І. – магістрант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Беженар В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 621.794.4: 546.48/24

В.Г. Іваніцька¹, З.Ф. Томашик², В.М. Томашик²

Взаємодія поверхні CdTe змінної кристалографічної орієнтації з розчинами на основі I₂ та H₂O₂–HI

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкар'єва НАН України,
проспект Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна

На основі експериментальних досліджень процесів хемічної взаємодії поверхні монокристалів CdTe різних кристалографічних напрямків з йодвмісними (I₂–CH₃OH, I₂–DMFA), та йодвиділяючими розчинами (H₂O₂–HI–розчинник) розроблено склади травильних композицій та методики обробки поверхні CdTe. З використанням математичного планування експерименту побудовано поверхні однакової швидкості травлення вказаних напівпровідників у досліджуваних системах розчинів. Органічним компонентом травильних композицій використано: метанол, етиленгліколь, цитратну, лактатну, тартратну кислоти, а також суміші етиленгліколю та цитратної кислоти. Встановлено вплив органічного розчинника на процес хемічного травлення і поліруючі властивості травників, до складу яких вони входять. Досліджено кінетичні обмеження процесу розчинення, визначено межі існування ділянок поліруючих, неполіруючих та селективних розчинів у кожній з досліджуваних систем. Вперше показано вплив кристалографічної орієнтації поверхні монокристалічного CdTe на швидкість і характер взаємодії із розчинами розроблених травильних композицій. Визначено залежність розмірів ділянок поліруючих розчинів у потрібних йодвиділяючих системах від орієнтації монокристалічної поверхні зразків. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хемічного травлення CdTe водними розчинами досліджуваних систем. На основі аналізу результатів кінетичних вимірювань, металографічного та профілографічного дослідження, а також X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС) проведено оптимізацію складів травників та технологічних режимів процесу хемічної модифікації поверхні CdTe.

Ключові слова: кристалографічна орієнтація, травлення, поверхня, кадмій телурид, хемічне полірування, травильна композиція.

V.G. Ivanits'ka¹, Z.F. Tomashyk², V.M. Tomashyk²

Interaction of the different orientated CdTe single crystal surfaces with the solutions based on I₂ and H₂O₂–HI

¹Juriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
41, pr. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine

The etching compositions based on iodine containing and iodine emerging solutions and modes of polishing of CdTe (111)A, CdTe (111)B, CdTe (110) and CdTe (100) surfaces were developed by experimental investigations of interaction of the mentioned above surfaces with the I₂–CH₃OH, I₂–DMFA and H₂O₂–HI–organic solvent solutions. The surfaces of equal etching rates of these semiconductor samples in all investigated etching compositions were obtained using the mathematical planning of experiment, when methanol, ethylene glycol, citric, lactic and tartaric acids were used as organic solvent. The influence of organic acid on the etching rate and the dissolution mechanism was established. The kinetic regularities of dissolution process were investigated and the regions of polishing, unpolishing and selective solutions in each studied system were determined. The influence of the surface crystallographic orientation on the rate and mechanism of interaction processes was specified. The compensation dependence in the kinetics of the CdTe chemical etching in the solutions of I₂–CH₃OH, I₂–DMFA and H₂O₂–HI–organic solvent systems was

determined. The structure and quality of surface were investigated by metallographic analysis, profilometry and XPS measurements. The compositions of polishing etchants in the investigated systems were optimized and conditions for the CdTe surfaces polishing treatment were developed.

Key words: crystallographic orientation, etching, surface, cadmium telluride, chemical polishing, etching composition.

Стаття поступила до редакції 28.03.2008; прийнята до друку 28.09.2009.

Вступ

Завдяки унікальному спектру своїх фізико-хімічних характеристик CdTe застосовується як матеріал для виготовлення сонячних елементів, детекторів йонізуючого випромінювання, елементів інфрачервоної та нелінійної оптики, підкладок для епітаксійного нарощування шарів Cd_xHg_{1-x}Te тощо. Робота таких приладів залежить не лише від фізико-хімічних характеристик об'єму монокристалу, але і від хімічного складу, структурної досконалості та геометрії його поверхні, що, у свою чергу, ставить надзвичайно високі вимоги до її якості.

Рідкофазне травлення, зокрема методи хіміко-механічного (ХМП) та хіміко-динамічного (ХДП) полірування кристалів є одними із найбільш розповсюджених методів відповідної підготовки поверхні напівпровідників. Розчинення кристалу базується на різниці хімічної активності його структурних складових по відношенню до хімічних реагентів у складі травника. Визначальними факторами цього процесу є термодинамічні константи матеріалу, природа розчинника, його температура, спосіб подачі травника на поверхню, природа і тип зв'язків між структурними частинами кристалу та кристалографічна орієнтація його поверхні.

Анізотропія напівпровідникового монокристалу зумовлює різницю у швидкостях адсорбції компонентів травника на його поверхні, а також різницю у швидкостях вивільнення заряду, що в значній мірі може впливати на характер та швидкість процесів розчинення. Залежність швидкості травлення від орієнтації не є загальним правилом, але для площин з малими індексами швидкість процесу розчинення корелює з густиною «розірваних» зв'язків на поверхні кристалу. Явище анізотропії в процесі травлення більше вивчено для елементарних напівпровідників і сполук типу A^{III}B^V, а для сполук типу A^{II}B^{VI} проведено значно менше таких досліджень, що спонукає вести пошук у даному напрямку, оскільки в багатьох випадках для виготовлення приладів використовуються орієнтовані в тому чи іншому кристалографічному напрямку платівок напівпровідників.

Проведено літературний огляд, що стосується проблем хімічної обробки поверхні телуридів цинку, кадмію та меркурію травниками на основі

сполук йоду, а також впливу орієнтації поверхні монокристалів на швидкість процесів розчинення, формування полірованої поверхні та вияв селективної дії травників. За цими даними значна увага приділена підбору та систематизації даних про склади травильних композицій та технологічні режими обробок. Встановлено, що питання орієнтаційних залежностей взаємодії монокристалів напівпровідників A^{II}B^{VI} з галогеновмісними і галогенвиділяючими травниками вивчені недостатньо, а результатів таких досліджень для CdTe не виявлено.

До даної роботи дослідження процесів хімічного травлення поверхні CdTe різної кристалографічної орієнтації носили переважно емпіричний характер. Дослідників не привертала увага про зв'язок кінетичних закономірностей розчинення з механізмом полірування і вибором поліруючих травників, не досліджувались вплив орієнтації поверхні та гідродинамічні умови проведення процесу розчинення. Попередні експерименти показали перспективність використання для різних етапів хімічних обробок CdTe розчинів, в котрих йод утворюється внаслідок хімічної взаємодії між вихідними компонентами травника (йодвиділяючі суміші на основі H₂O₂-HI). Тому, необхідно було більш детально вивчити процеси хімічної взаємодії монокристалів CdTe з поверхнею, орієнтованою у напрямках [111]A, [111]B, [110], [100], з розчинами на основі елементарного йоду та йодвиділяючими травильними композиціями.

Метою роботи було вивчення процесів хімічної взаємодії монокристалічної поверхні CdTe, орієнтованої у напрямках [111]A, [111]B, [110], [100], із йодвмісними (I₂-розчинник) та йодвиділяючими розчинами H₂O₂-HI-розчинник, дослідження впливу кристалографічної орієнтації поверхні на швидкість і механізм її розчинення, вивчення її морфології та стехіометричного складу після травлення у вказаних травниках, підбір і оптимізація травильних композицій та вибір технологічних режимів для її модифікації з метою формування високоякісної структурно-досконалої бездефектної поверхні, виявити вплив кристалографічної орієнтації поверхні на основні закономірності хімічного травлення напівпровідників типу A^{II}B^{VI} та дослідити взаємодію поверхні CdTe різної кристалографічної орієнтації з розчинами на основі елементарного I₂ та системи H₂O₂-HI.

I. Експериментальна частина

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Дослідити концентраційні і температурні залежності швидкості розчинення, а також її залежності від швидкості перемішування розчину, вивчити особливості хімічної взаємодії монокристалів CdTe, орієнтованих у напрямках [111]A, [111]B, [110], [100], із йодвмісними (I₂-розчинник) та йодвиділяючими розчинами H₂O₂-HI-розчинник з використанням методу диску, що обертається.

2. Встановити вплив гідродинамічних умов на характер взаємодії травника з різноорієнтованими поверхнями CdTe та на якість полірування з використанням установки для ХДП, яка забезпечує гідродинамічні умови диску, що обертається.

3. Побудувати проєкції поверхонь однакових швидкостей розчинення для CdTe (111)A, CdTe (111)B, CdTe (110), CdTe (100) із застосуванням математичного планування експерименту (метод симплексних ґраток Шеффе-Гіббса), встановити концентраційні межі поліруючих, неполіруючих і селективних розчинів у досліджуваних системах та виявити вплив на них кристалографічної орієнтації поверхні і природи розчинника.

4. Дослідити стан поверхні монокристалів CdTe різної орієнтації після обробки йодвмісними та йодвиділяючими травниками методами металографічного і профілографічного аналізів та стехіометричний склад поверхневих шарів методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС).

5. Оптимізувати склади травильних композицій для ХДП і хімічного травлення поверхні CdTe та розробити методики і режими її хімічної обробки.

Для вивчення кінетичних закономірностей розчинення поверхні напівпровідника, дослідження механізму її взаємодії з травильними розчинами, розмежування характеру фізико-хімічних процесів і визначення стадій, що обмежують швидкість розчинення, використовували методику диску, що обертається, і пристрій для практичної її реалізації (установка ХДП). Для цього проводили експериментальне визначення залежності швидкостей травлення від складу травників, на основі якого, за допомогою методу математичного планування експерименту на симплексах, були побудовані ізолінії швидкостей розчинення. Для перевірки адекватності моделі (рівняння регресії четвертої степені) при побудові діаграм стану «склад розчину – швидкість травлення» використовували t-критерій Стьюдента, для чого вимірювали швидкості розчинення в деяких контрольних точках та оцінювали дисперсію дослідів.

Механізм взаємодії визначали шляхом експериментального дослідження впливу швидкості обертання диску на швидкість травлення та графічної побудови залежності у координатах v^{-1} , $\tau^{-1/2}$

оскільки $v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0)\tau^{-1/2}$, (1)

де k – константа швидкості реакції;

C₀ – концентрація активного компонента;

D – коефіцієнт дифузії компонента в розчині;

a – стала.

Для підтвердження механізму протікання реакції вивчали температурні залежності швидкостей розчинення за рівнянням Арреніуса.

Швидкість травлення визначали по зменшенню товщини кристалу в результаті його обробки досліджуваними розчинами за допомогою годинникового індикатора 2 МИГП з точністю ± 0,5 мкм. Мікроструктуру поверхні, одержаної після травлення, досліджували за допомогою мікроскопа Leitz/Laborlux 12HL з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25Ч до 1600Ч. Для вимірювань шорсткості поверхні використовували безконтактний профілограф-профілометр «New view 5022S», а хімічний склад поверхні визначали методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС).

II. Результати та обговорення

1. Результати досліджень хімічного травлення монокристалів CdTe з поверхнею, орієнтованою у напрямках [111]A, [111]B, [110], [100], йодвмісними розчинами в інтервалі концентрацій: 3-14 мас.% I₂ в СН₃ОН та 2-25 мас.% I₂ в диметилформаміді (ДМФА) показали, що із збільшенням концентрації йоду в розчині швидкість розчинення досліджуваних зразків зростає в межах 0,4-3,8 мкм/хв. для сумішей I₂-СН₃ОН (рис. 1) та 0,8-15,3 мкм/хв. для травників I₂-ДМФА (рис. 2), а різниця між швидкостями розчинення поверхні CdTe різної орієнтації досить незначна.

Для всіх досліджуваних розчинів I₂-СН₃ОН спостерігається однакова закономірність в зростанні швидкості хімічного травлення CdTe в мажорантному ряду:

$$v[\text{CdTe}(110)] < v[\text{CdTe}(111)\text{A}] < v[\text{CdTe}(111)\text{B}] < v[\text{CdTe}(100)] \quad (2)$$

У залежності від вмісту йоду в ДМФА спостерігається незначна зміна співвідношення швидкостей травлення поверхні CdTe різної орієнтації: в розведених розчинах (2-5 мас.% I₂ в ДМФА) швидкість травлення різних площин незначно зменшується в мінорантному ряду:

$$(100) > (110) > (111)\text{B}, \quad (3)$$

а при збільшенні концентрації до 20-25 мас.% I₂ в ДМФА порядок змінюється в мінорантному ряду:

$$(111)\text{B} > (110) > (100) \quad (4)$$

Отже, швидкість розчинення **CdTe** залежить не лише від орієнтації його площин, але і від концентрації активних компонентів травника. Для поліруючих травників I_2-CH_3OH та I_2-DMFA проведено визначення залежностей швидкості травлення від швидкості обертання диску та температури, які вказали на дифузійне лімітування взаємодії поверхні **CdTe** з такими розчинами. Встановлено, що збільшення вмісту I_2 в складі суміші призводить до покращення її поліруючої дії, тоді як обробка зразків травниками із малим вмістом I_2 спричинює появу неполіруючого ефекту.

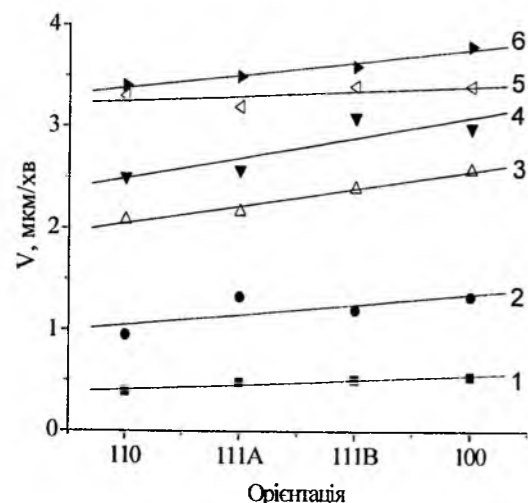


Рис. 1. Залежність швидкості розчинення **CdTe** від орієнтації поверхні в розчинах, що містять 3 (1), 5 (2), 8 (3), 10 (4), 12 (5) і 14 (6) мас. % I_2 в CH_3OH .

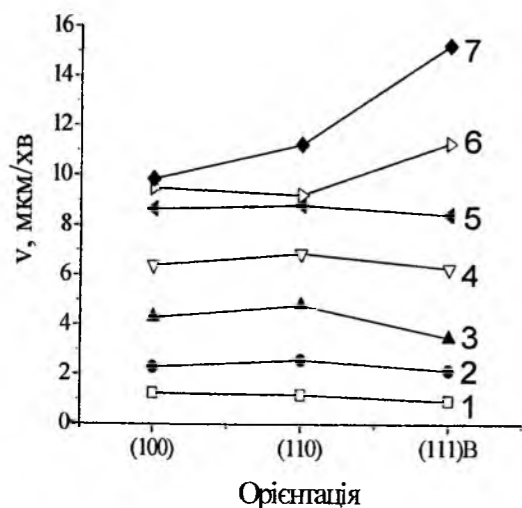
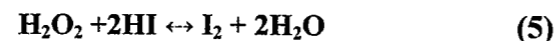


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення **CdTe** від орієнтації поверхні в розчинах, що містять 2 (1), 5 (2), 10 (3), 12 (4), 15 (5), 20 (6) та 25 (7) мас. % I_2 в $DMFA$.

2. Вивчення характеру взаємодії різноорієнтованих кристалів **CdTe** з йодвиділяючими композиціями H_2O_2-HI , $H_2O_2-HI-CH_3OH$ та $H_2O_2-HI-EG$ та дослідження концентраційних і температурних залежностей швидкості травлення вказаних матеріалів, та її залежності від швидкості перемішування розчинів показало, що між компонентами травника проходить взаємодія:



Йод, що виділяється в результаті цієї реакції, розчиняється в надлишку **HI**, формуючи травильні композиції, схожі за властивостями до розчинів I_2-HI , котрі характеризуються невеликими швидкостями травлення. Експериментально визначено, що травильні суміші є гомогенними і розчиняють поверхню **CdTe** при вмісті 3-15 об. % H_2O_2 в **HI**. Для зразків **CdTe** із поверхнею, орієнтованою у напрямках: $[111]A$, $[111]B$, $[110]$, $[100]$, швидкість розчинення в таких травниках зростає із збільшенням концентрації H_2O_2 в **HI** (рис. 3).

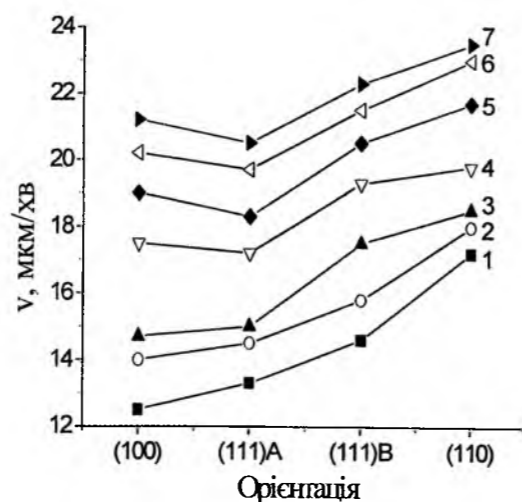


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення різноорієнтованого **CdTe** в розчинах, що містять 3 (1), 4 (2), 5 (3), 7,5 (4), 10 (5), 12,5 (6) і 15 (7) об. % H_2O_2 в **HI**.

Із використанням методу математичного планування експерименту на симплексах за даними експериментальних вимірювань побудовані концентраційні залежності швидкостей розчинення **CdTe** вказаних орієнтацій в йодвиділяючих травильних композиціях $H_2O_2-HI-CH_3OH$ (рис. 4) та $H_2O_2-HI-EG$ (рис. 5), проведено розмежування концентраційних областей на поліруючі, неполіруючі і селективні травильні композиції. Аналіз характеру ізолей швидкостей взаємодії вказаних матеріалів із досліджуваними травниками свідчить про однотипний механізм їх розчинення. Встановлено вплив природи органічного розчинника та модифікатора в'язкості на швидкість травлення

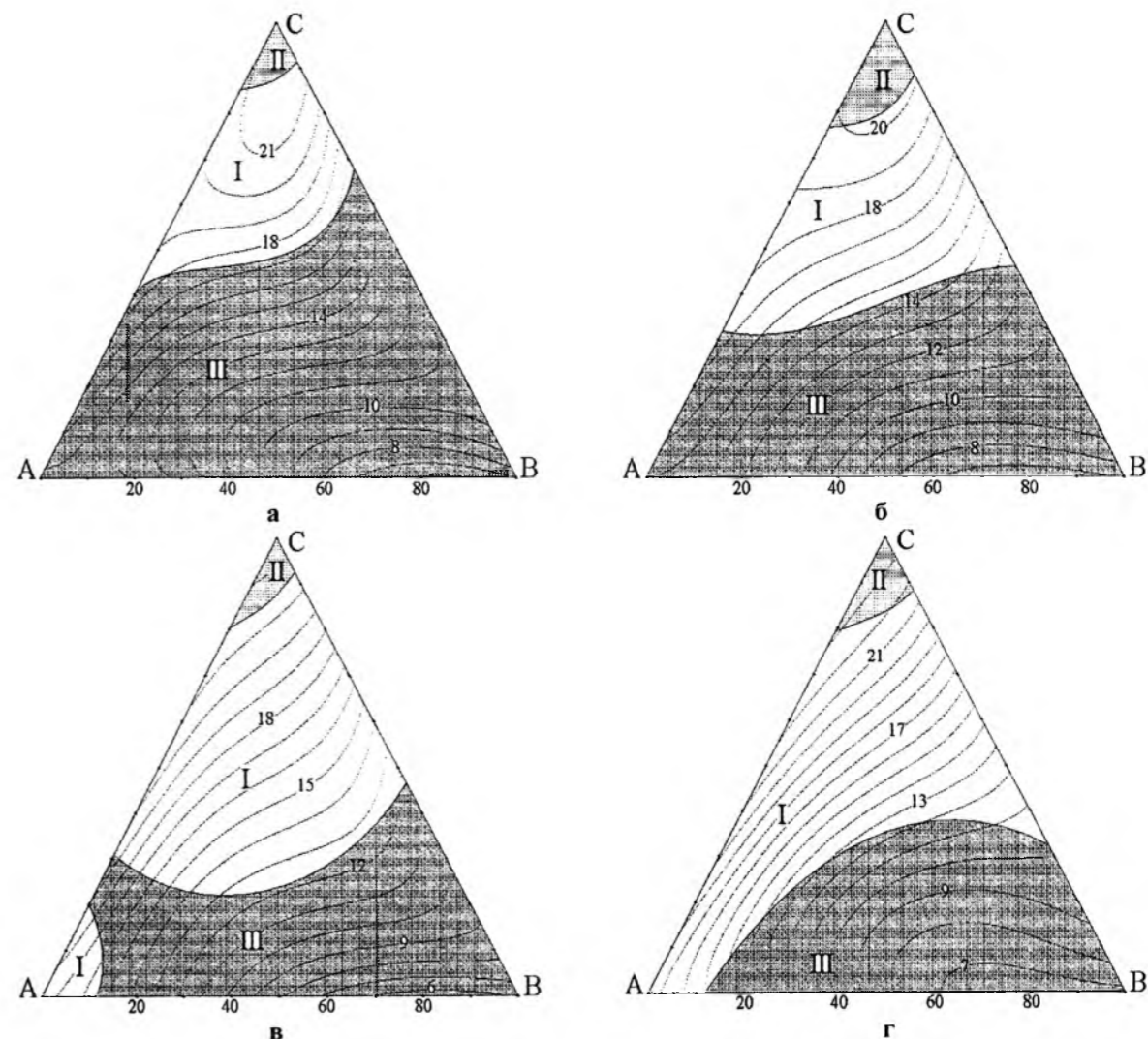
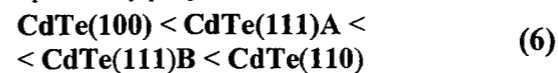


Рис. 4. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв.) **CdTe** (100) (а), **CdTe** (111)A (б), **CdTe** (111)B (в) та **CdTe** (110) (г) в розчинах $H_2O_2-HI-CH_3OH$ при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HI : CH_3OH$ у вершинах А, В, С, відповідно: А – 5:95:0; В – 5:40:55; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів).

монокристалів **CdTe** різної орієнтації, поліруючі властивості розчинів та якість обробленої поверхні. Показано, що при збільшенні вмісту розчинника у складі травника для зразків всіх орієнтацій швидкість травлення зменшується: мінімальне значення її для сумішей $H_2O_2-HI-CH_3OH$ складає 5,8 мкм/хв., а для травників $H_2O_2-HI-EG$ – 4,2 мкм/хв. Виявлено закономірність збільшення розмірів ділянок поліруючих розчинів при заміні CH_3OH на EG (рис. 4, 5). Показано, що для різних орієнтацій розмір ділянок поліруючих розчинів зростає в мажорантному ряду:



Для розчинів H_2O_2-HI , $H_2O_2-HI-CH_3OH$ та $H_2O_2-HI-EG$, які виявили поліруючу дію, проведено дослідження залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску та температури і встановлено, що процес розчинення **CdTe** в них відбувається за дифузійним

механізмом, а більшу частину травильних сумішей із вивчених концентраційних інтервалів можна використовувати для ХДП поверхонь **CdTe** вказаних орієнтацій.

3. Результати дослідження хемічної взаємодії поверхні монокристалічного **CdTe**, орієнтованого в кристалографічних напрямках $[111]A$, $[111]B$, $[110]$ та $[100]$, з йодвиділяючими розчинами систем H_2O_2-HI -органічна кислота при використанні водних розчинів лактатної ($C_3H_5O_3$), тартратної ($C_4H_4O_6$), цитратної ($C_6H_8O_7$) кислот та суміші $C_6H_8O_7$ з етиленгліколем у співвідношенні 1:1. Введення органічної кислоти до складу травильних розчинів проводили з метою покращення їх поліруючих властивостей, зменшення швидкості взаємодії напівпровідників з травником та для полегшення розчинності продуктів окиснення, що утворюються на поверхні кристалів. Побудовано поверхні однакових швидкостей травлення досліджуваних матеріалів у вказаних розчинах. За результатами

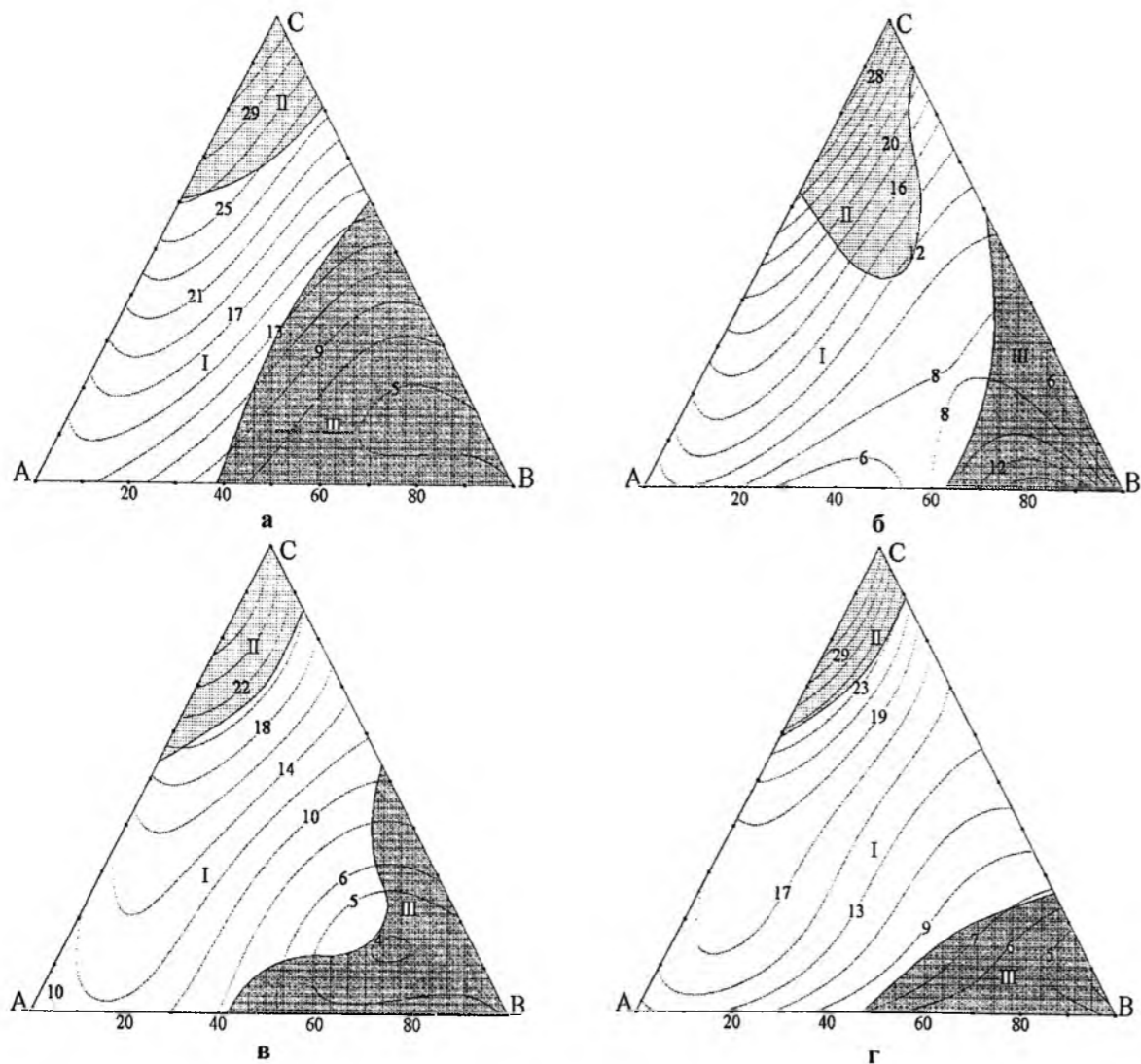
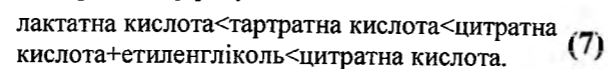


Рис. 5. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах H_2O_2 -HI-етиленгліколь при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HI : EG$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 5:95:0; В – 5:40:55; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неpolіруючих розчинів), $T = 293 K$, $\tau = 84 \text{ хв.}^{-1}$

металографічного та профілографічного аналізів встановлено ділянки існування поліруючих, неpolіруючих та селективних розчинів.

Концентраційні залежності швидкості взаємодії різноорієнтованих поверхонь CdTe з водними розчинами H_2O_2 -HI-органічна кислота показані на рис. 6-8. З цих рисунків видно, що для всіх досліджуваних систем введення в склад травника органічної кислоти призводить до зниження швидкості травлення, тобто мінімальні значення швидкості розчинення спостерігаються в розчинах, збагачених органічною кислотою, а максимальні – в травильних композиціях, збагачених одночасно H_2O_2 та HI. Подібність характеру діаграм для травильних композицій з різними органічними кислотами свідчить про протікання процесу розчинення поверхні CdTe, орієнтованої у напрямках [111]А, [111]В, [110], [100], за однотипним механізмом, який, вірогідно, лімітується процесом розчинення підґратки телуру.

Виявлено вплив природи та концентрації органічної кислоти на швидкість процесу травлення і якість сформованої в результаті обробки різноорієнтованої поверхні CdTe. Показано, що концентраційний інтервал поліруючих розчинів H_2O_2 -HI-органічна кислота збільшується при заміні розчинника в мажорантному ряду:



Визначено, що при збільшенні об'ємної частки органічної кислоти в складі розчину, а також при збільшенні її вихідної концентрації, спостерігається зменшення швидкості взаємодії зразків всіх досліджуваних орієнтацій з розчином травника. Практично у всьому концентраційному інтервалі водних розчинів H_2O_2 -HI-органічна кислота аніонна площина полярної орієнтації CdTe розчиняється швидше, ніж катйонна. Залежність швидкостей розчинення орієнтованих площин

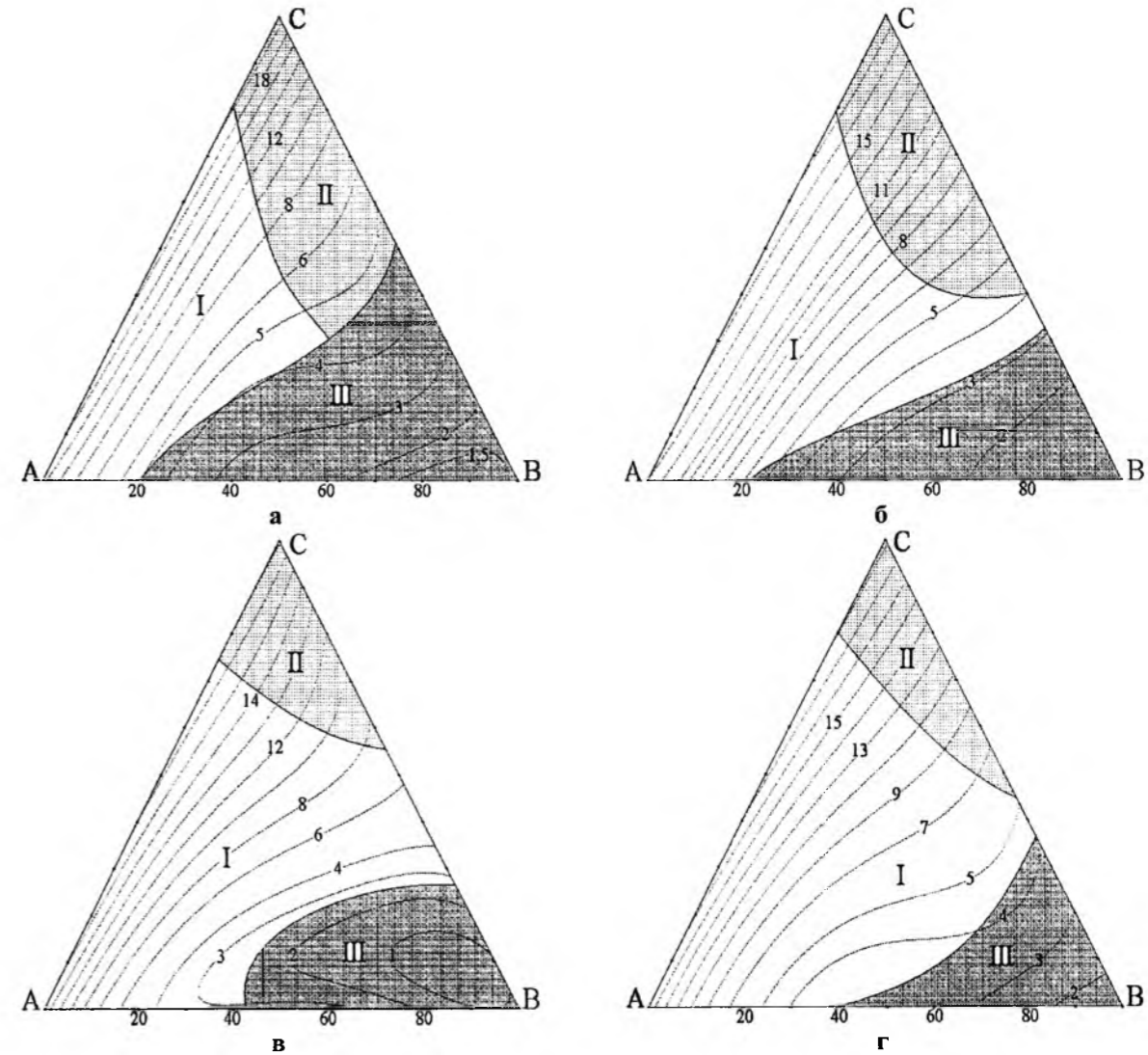
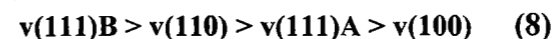


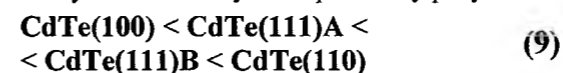
Рис. 6. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах H_2O_2 -HI- $C_3H_6O_3$ при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HI : C_3H_6O_3$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 5:95:0; В – 5:30:65; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неpolіруючих розчинів), $T = 294 K$, $\tau = 84 \text{ хв.}^{-1}$

CdTe при використанні цитратної кислоти змінюється ось таким чином у мінорантному ряду:



Така послідовність не є строгою і в деяких випадках може змінюватися із зміною складу травника та умов проведення процесу травлення (це ж стосується і інших використаних в роботі органічних кислот).

Для всіх досліджуваних йодвиділяючих розчинів H_2O_2 -HI-органічна кислота встановлено орієнтаційну залежність розмірів поліруючих ділянок на діаграмах (рис. 6-8), при цьому порядок розширення меж поліруючих ділянок для поверхонь різних кристалографічних напрямків має наступний вигляд у мажорантному ряду:



Дослідженням залежності швидкості розчинення від швидкості перемішування

розчину та температури встановлено, що процес розчинення CdTe проходить за дифузійним механізмом, оскільки уявна енергія активації в усіх випадках не перевищувала 40 кДж/моль.

4. Показано, що при використанні йодвмісних (I_2 -метанол, I_2 -ДМФА) та йодвиділяючих (H_2O_2 -HI-розчинник) травників процеси розчинення монокристалів CdTe з різною орієнтацією поверхні відбуваються з невисокими швидкостями розчинення, що дає можливість одержання якісної полірованої поверхні.

Механізм хемічного травлення характеризується активаційною природою і, як у випадку інших активаційних процесів, спостерігається існування взаємозв'язку між уявною енергією активації $E_{акт}$ та величиною передекспоненційного множника C_E , що має назву компенсаційного ефекту. На рис. 9 нанесені 60 пар експериментальних значень $E_{акт}$ та $\ln C_E$ для всіх вивчених в роботі різноорієнтованих площин CdTe. У випадку їх розчинення в йодвмісних

розчинах загальне апроксимоване рівняння лінійної залежності має вигляд:

$$\ln C_E = (1,80 \pm 0,16) + (0,38 \pm 0,01) E_{\text{акт}}, \quad (10)$$

(пряма 1)

а для йодвиділяючих розчинів її можна описати загальним рівнянням:

$$\ln C_E = (3,00 \pm 0,16) + (0,36 \pm 0,01) E_{\text{акт}} \quad (11)$$

(пряма 2)

При однаковому значенні перед-експоненційного множника уявна енергія активації процесу розчинення у випадку використання йодвмісних розчинів виявляється вищою, порівняно із йодвиділяючими розчинами, що може бути пояснено необхідністю додаткових енергетичних затрат для розриву зв'язку в молекулі йоду при переведенні його в реакційно-активну форму.

5. Вимірювання шорсткості поверхні монокристалів CdTe показали, що при ХДП в розроблених травильних композиціях

відбувається формування нанорозмірного мікрорельєфу. При дослідженні процесу травлення CdTe (111)В в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ виявлено, що у випадку використання в складі травильної композиції 40%-го розчину $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ значення середнє арифметичне відхилення профіля поверхні R_a дорівнювало 1,7 нм, а при застосуванні 30%-го розчину цієї кислоти R_a збільшується до 3,7 нм. Підвищення концентрації органічної кислоти у складі травника із 30% до 40% значно зменшує значення абсолютної різниці між величинами максимально позитивного та максимально негативного відхилення від усередненої лінії поверхні (значення «peak to valley»).

6. Методом ХФЕС визначено стехіометричний склад поверхні монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (КТЦ) після полірування йодвиділяючими сумішами $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ та $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЕГ}$, а також розчином $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ (для порівняння). Спектри одержано

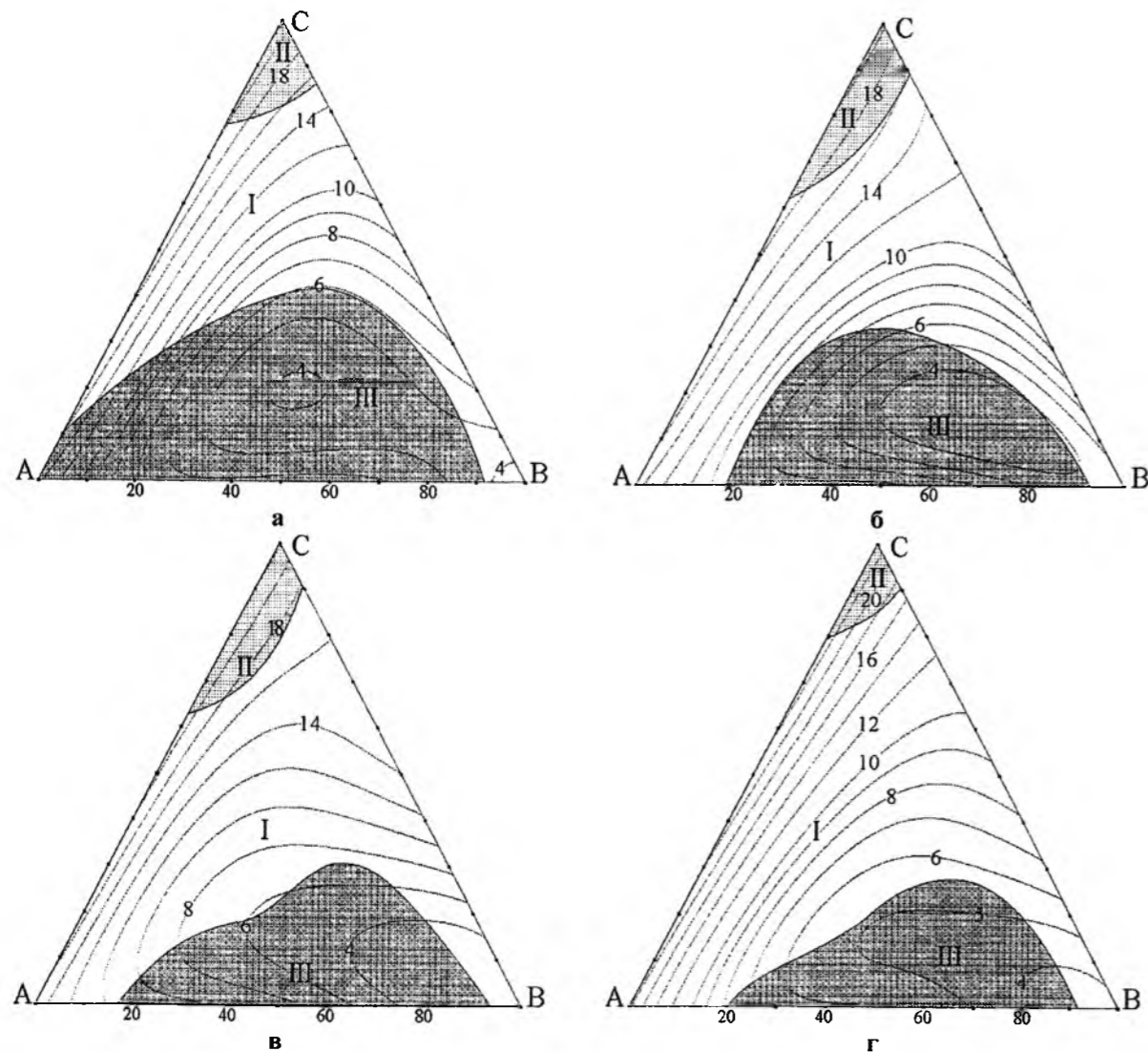


Рис. 7. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЕГ}$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HI} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЕГ}$ у вершинах А, В, С відповідно: А-5:95:0; В-5:40:55; С-15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів), $T = 296 \text{ K}$, $\tau = 84 \text{ хв.}^{-1}$

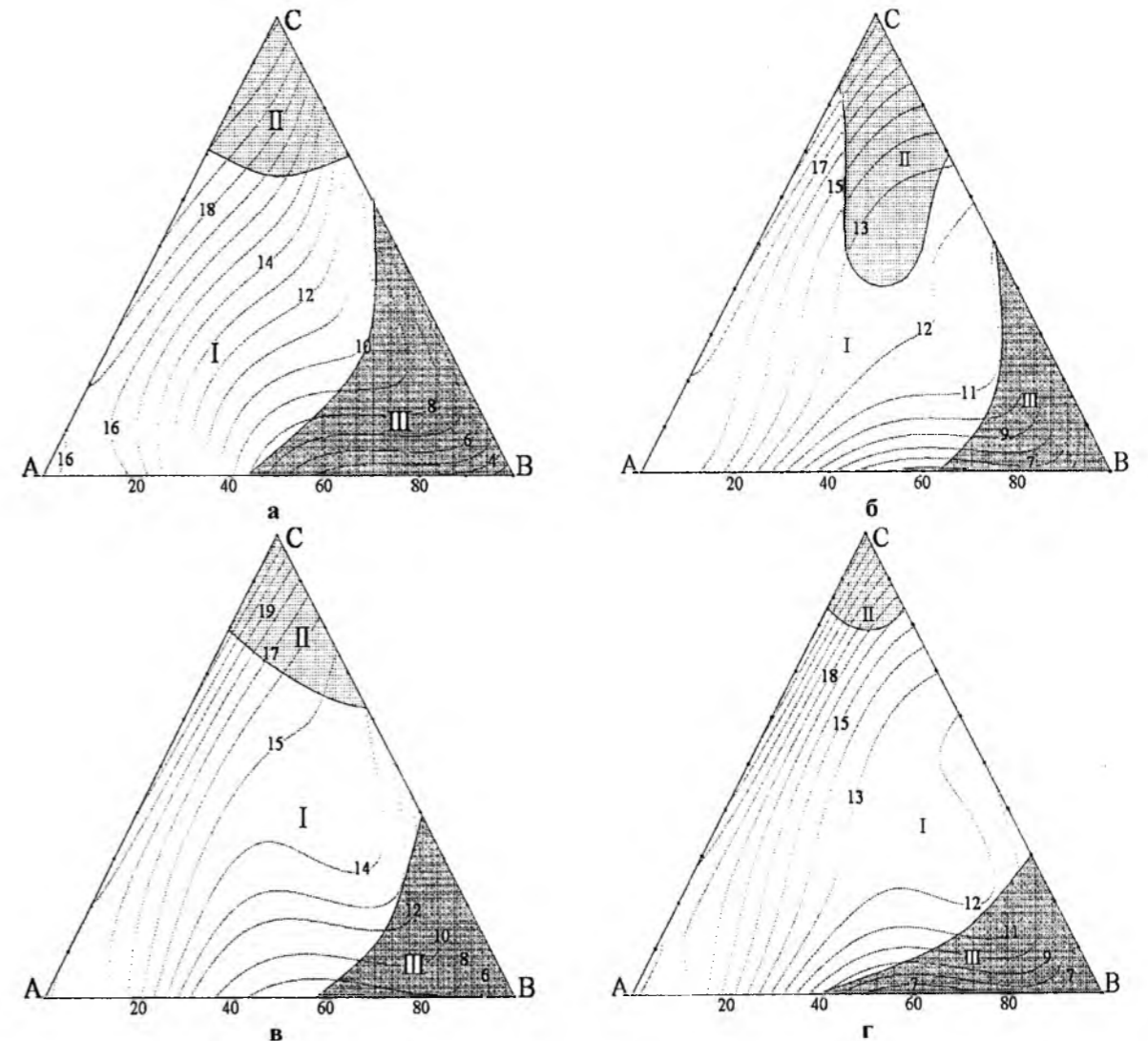


Рис. 8. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HI} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 5:95:0; В – 5:40:55; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів).

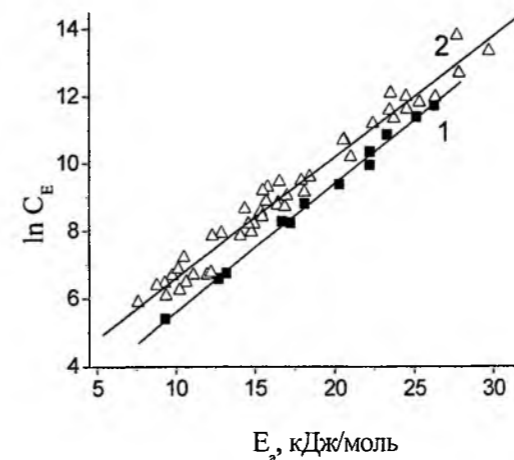


Рис. 9. Залежність передекспоненційного множника C_E від уявної енергії активації $E_{\text{акт}}$ процесу розчинення поверхні CdTe в йодвмісних (1) та йодвиділяючих (2) розчинах.

одразу після обробки зразків цими травниками, а також після відпалу травленої поверхні в умовах високого вакууму (табл. 1). Як видно з табл. 1, після хемічної обробки у всіх випадках поверхня збагачена телуrom, проте для йодвиділяючих травників значення атомного співвідношення Te/Cd , а також співвідношення TeO_2/Te на поверхні дещо менше, ніж для травника $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$.

Але, разом з тим, значна зміна відбувається після відпалу: якщо значення TeO_2/Te для зразка КТЦ 51 знизилось у три рази, то на зразку КТЦ 57 TeO_2 не виявлено, що вказує на можливість застосування травників на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI}$ для цілеспрямованого видалення оксидів телуру з поверхні.

На основі експериментальних даних оптимізовано склади травників та режимів обробки поверхні монокристалічного CdTe, орієнтованого по напрямках: [111]А, [111]В, [110], [100], в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI}$ -органічний розчинник.

Таблиця 1

Результати вимірювань поверхні зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (211)В, одержаної із застосуванням різних методів обробки, за Х-променевої фотоелектронної спектроскопії

Зразок	Обробка поверхні	Te/Cd	TeO ₂ /Te
КТЦ 51	Br ₂ -CH ₃ OH	2,3	2,6
КТЦ 51	відпалений	1,4	0,94
КТЦ 57	H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇	1,4	2,2
КТЦ 57	відпалений	1,4	0,0
КТЦ 85	H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇ /EG	1,9	2,1
КТЦ 85	відпалений	1,2	0,21

Таблиця 2

Склади травильних композицій для хеміко-динамічного полірування монокристалічного CdTe в розчинах систем H₂O₂-HI-органічний розчинник

Система розчинів	Зразок	Склади травників, (об.%) H ₂ O ₂ : HI : розчинник	Швидкість ХДП, мкм/хв.
H ₂ O ₂ -HI-CH ₃ OH	CdTe (111)A	(8-14):(86-92):(0-29)	14,0-20,0
	CdTe (111)B	(5-7):(93-95):(0-6)	15,5-19,0
	CdTe (110)	(8-13):(87-92):(0-29)	12,0-21,5
	CdTe (100)	(5-14):(86-95):(0-32)	10,0-23,0
H ₂ O ₂ -HI-EG	CdTe (111)A	(5-19):(81-95):(0-35)	5,0-26,0
	CdTe (111)B	(5-14):(86-95):(0-38)	4,0-20,0
	CdTe (110)	(5-13):(87-95):(0-41)	7,0-24,0
	CdTe (100)	(5-13):(87-95):(0-22)	8,0-27,0
H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇	CdTe (111)A	(5-13,5):(86,5-95):(0-37)	6,0-20,0
	CdTe (111)B	(5-13):(87-95):(0-36)	7,0-21,0
	CdTe (110)	(5-13):(87-95):(0-39)	8,5-23,0
	CdTe (100)	(5-12,5):(87,5-95):(0-31)	7,5-20,0
H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇ /EG	CdTe (111)A	(5-14):(86-95):(0-55)	4,0-19,0
	CdTe (111)B	(5-14):(86-95):(0-55)	4,0-20,0
	CdTe (110)	(5-14):(86-95):(0-37)	5,2-22,0
	CdTe (100)	(6-14):(86-94):(0-32)	6,0-21,0
H ₂ O ₂ -HI-C ₃ H ₆ O ₃	CdTe (111)A	(5-13):(87-95):(0-43)	3,2-20,0
	CdTe (111)B	(5-12,5):(87,5-95):(0-49)	2,5-21,5
	CdTe (110)	(5-13):(87-95):(0-42)	3,5-23,5
	CdTe (100)	(5-13):(87-95):(0-31)	4,0-20,0
H ₂ O ₂ -HI-C ₄ H ₆ O ₆	CdTe (111)A	(6,5-13,5):(86,5-93,5):(0-43)	5,8-20,0
	CdTe (111)B	(5-13):(87-95):(0-38)	5,0-21,5
	CdTe (110)	(5-13,5):(86,5-95):(0-49)	5,0-23,0
	CdTe (100)	(7-14):(86-93):(0-36)	6,0-20,5

Дослідження зміни швидкості травлення монокристалів в залежності від часу зберігання розроблених йодвідділяючих розчинів (до 400 год.) виявило їх вищу стабільність, у порівнянні із аналогічними бромвідділяючими сумішами. Запропоновано низку травильних композицій (табл. 2) для одержання якісної полірованої поверхні CdTe в технології створення пристроїв електронної техніки.

Висновки

1. Вперше встановлено характер та кінетичні закономірності хемічного розчинення поверхні CdTe, орієнтованої по кристалографічних напрямках [111]A, [111]B, [110] і [100], в йодвідділяючих та йодвідділяючих розчинах H₂O₂-HI-органічний розчинник. Побудовано поверхні однакових швидкостей травлення, визначено межі

існування ділянок поліруючих, селективних та неполіруючих розчинів.

2. Вперше показано, що на швидкість і характер хемічного розчинення монокристалів CdTe в травниках H₂O₂-HI-розчинник впливає орієнтація його поверхні, склад та природа компонентів травника, а розміри ділянок поліруючих розчинів для кристалів досліджуваних орієнтацій зростають в мажорантному ряду:

$CdTe(100) < CdTe(111)A < CdTe(111)B < CdTe(110)$.

3. Вперше встановлено вплив органічних розчинників на хемічне травлення різноорієнтованої поверхні CdTe і показано, що концентраційний інтервал поліруючих розчинів H₂O₂-HI-розчинник збільшується при заміні розчинників в мажорантному ряду: метанол < етиленгліколь < лактатна кислота < тартратна кислота < цитратна кислота+етиленгліколь < цитратна кислота.

4. Методами мікроструктурного та профілографічного аналізів і Х-променевої фотоелектронної спектроскопії досліджено стан поверхні CdTe і встановлено її стехіометричний склад після травлення розробленими травильними композиціями.

5. Підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хемічного травлення CdTe розчинами на основі сполук йоду і встановлено, що на характер компенсаційної залежності впливає склад і природа цих травників, а впливу орієнтації напівпровідникового кристалу не виявлено.

6. Розроблено методику хемічного полірування напівпровідників типу A^{IV}B^{VI} йодвідділяючими розчинами H₂O₂-HI-C₆H₈O₇, H₂O₂-HI-C₃H₆O₃ та H₂O₂-HI-C₄H₆O₆/EG, яку доцільно застосувати для формування полірованих поверхонь з нанорозмірним мікрорельєфом. Запропоновано технологічну схему формування очищеної від оксидів телуру поверхні CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe з використанням йодвідділяючих водних розчинів H₂O₂-HI-розчинник.

7. Запропоновано серію йодвідділяючих травників для різних технологічних обробок поверхні монокристалів CdTe різної орієнтації, оптимізовано їх склади, а також методики і режими хемічної модифікації поверхні.

8. Визначено кінетичні обмеження і механізм взаємодії різноорієнтованих монокристалів CdTe із йодвідділяючими розчинами двох систем I₂-розчинник та шести йодвідділяючих систем H₂O₂-HI-розчинник методом диску, що обертається. Побудовано 24 проекції поверхонь однакових швидкостей

травлення з виділенням у кожній із них ділянок поліруючих, неполіруючих та селективних розчинів.

9. Вперше виявлена наявність орієнтаційної залежності швидкості взаємодії поверхні CdTe з досліджуваними йодвідділяючими та йодвідділяючими розчинами і вплив на неї зміни складу розчинів та їх концентрації.

10. Вперше виявлений вплив природи розчинника на полірувальні властивості йодвідділяючих розчинів H₂O₂-HI-розчинник, швидкість хемічного травлення монокристалів CdTe різної орієнтації, їх хемічний склад та якість поверхні.

11. Вперше встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хемічного травлення різноорієнтованих поверхонь CdTe і показано, що для йодвідділяючих розчинів вона описується двома лінійними рівняннями.

12. Оптимізовано склади травильних композицій йодвідділяючих I₂-розчинник та йодвідділяючих H₂O₂-HI-розчинник сумішей, визначено гідродинамічні та кінетичні умови проведення процесів хеміко-механічного та хеміко-динамічного полірувань монокристалічних поверхонь

$CdTe(111)A, CdTe(111)B, CdTe(110), CdTe(100)$.

13. Встановлено концентраційні інтервали йодвідділяючих сумішей I₂-розчинник та йодвідділяючих водних розчинів H₂O₂-HI-розчинник, що можна використовувати для поліруючого травлення монокристалічної поверхні CdTe різної кристалографічної орієнтації. Вперше показано вплив орієнтації поверхні CdTe на закономірності її хемічного травлення такими травильними композиціями та на концентраційні межі поліруючих, неполіруючих та селективних розчинів.

14. Запропоновано полірувальні композиції, що характеризуються невисокими швидкостями взаємодії з поверхнею монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe різної кристалографічної орієнтації, для застосування в процесі виготовлення робочих елементів напівпровідникових приладів, оптимізовано їх склади та методики і режими хемічної модифікації поверхні.

15. Встановлено, що після обробки напівпровідників A^{IV}B^{VI} йодвідділяючими розчинами H₂O₂-HI-C₆H₈O₇, H₂O₂-HI-C₃H₆O₃ та H₂O₂-HI-C₄H₆O₆/EG формується нанорозмірний мікрорельєф поверхні. Запропоновано технологічну схему формування очищеної від оксидів телуру поверхні CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe з використанням йодвідділяючих водних розчинів H₂O₂-HI-розчинник.

1. Томашик З.Ф., Іваницька В.Г., Томашик В.Н., Фейчук П.І., Щербак Л.П. Влияние кристаллографической ориентации монокристаллов CdTe на закономерности их химического травления в растворах иода в диметилформамиде // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1765 – 1768.
2. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Щербак Л.П., Томашик В.М. Взаємодія монокристалічного CdTe різної кристаллографічної орієнтації з розчинами системи I₂-CH₃OH // Вопросы химии и хим. технологии.– 2006. – № 3. – С.15-18.
3. Томашик З.Ф., Іваницька В.Г., Томашик В.М., Фейчук П.І. Взаємодія кадмій телуриду з йодвиділяючими розчинами потрійної системи H₂O₂-HI-етиленгліколь // Науковий вісник ЧНУ. – Вип. 307 – Хімія. – Чернівці: ЧНУ. – 2006. – С. 136-141.
4. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.І., Моравец П., Франц Я. Влияние кристаллографической ориентации CdTe на его травление иодвыделяющими смесями H₂O₂ – HI – C₆H₈O₇/этиленгликоль // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2007. – Т.9, №1. – С. 47-52.
5. Ivanits'ka V.G., Moravec P., Franc J., Tomashik Z.F., Feychuk P.I., Tomashik V.M., Shcherbak L.P., Masek K., Huschl P. Chemical etching of CdTe in aqueous solutions of H₂O₂-HI-citric acid // J. Electron. Mater. – 2007. – V. 36, №8. – P. 1021-1024.
6. Іваницька В.Г., Щербак Л.П. Дослідження кінетики розчинення кристалів CdTe в розчинах системи I₂-метанол // Збірник наук. праць: X наук. конф. “Львівські хімічні читання. – 2005”. – Львів (Україна): Видавн. центр Львів. нац. університету ім. Івана Франка. – 2005. – С. Ф106.
7. Томашик В.М., Іваницька В.Г., Томашик З.Ф. Вплив кристаллографічної орієнтації CdTe на хімічне травлення розчинами йоду в диметилформаміді // Фізика і технологія тонких плівок. Матеріали X Міжн. конференції. – Ів.-Франківськ (Україна) – 2005. – Том. 1. – С. 218-219.
8. Ivanits'ka V., Tomashik Z., Feychuk P., Tomashik V., Shcherbak L. Interaction of the different orientation CdTe single crystals with the iodine emerging solutions of the H₂O₂-HI-glycol system // XIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv. – 2006. – P. 121.
9. Ivanits'ka V.G., Moravec P., Franc J., Tomashik Z.F., Feychuk P.I., Tomashik V.M., Shcherbak L.P. Chemical polishing of CdTe in water solutions of H₂O₂-HI-citric acid // The 2006 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials. – Newport Beach, California (USA). – 2006. – P. 41-42.
10. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Моравец П., Томашик В.Н., Франц Я. Травлення монокристаллов CdTe различной ориентации иодвыделяющими растворами H₂O₂-HI-C₆H₈O₇/этиленгликоль // III Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2006)”. – Воронеж (Россия). – 2006. – С. 529-532.
11. Томашик В.М., Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Моравец П., Франц Я. Особенности химического травления монокристаллов CdTe различной кристаллографической ориентации растворами на основе I₂ та H₂O₂-HI // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XI Міжн. конференції. – Ів.-Франківськ (Україна) – 2007. – Том. 1. – С. 49-51.
12. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Фейчук П.І., Моравец П., Франц Я. Взаємодія CdTe різної кристаллографічної орієнтації з травильними композиціями H₂O₂-HI-CH₃OH // Збірник наук. праць: XI наук. конф. “Львівські хімічні читання. – 2007”. – Львів (Україна): Видавн. центр Львів. нац. університету ім. Івана Франка. – 2007. – С. Н 34.

Іваницька В.Г. – аспірант кафедри неорганічної хемії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник відділу фізичної хемії напівпровідникових матеріалів.

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар Інституту, завідувач відділу фізичної хемії напівпровідникових матеріалів.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

УДК 541.1(075.8)

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, І.В. Мазепа

Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Фізичні методи дослідження речовин» (для студентів спеціальності «Хемія»)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Мазепа І.В. Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Фізичні методи дослідження речовин». – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2009. – 20 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення курсу «Фізичні методи дослідження речовин». Теоретична частина програми містить розділи: «Термічна аналіза», «Методи мас-спектрокопії», «Методи визначення електричних дипольних моментів молекул», «Методи визначення геометричної будови молекул», «Методи коливальної спектрокопії. Методи інфрачервоної (ІЧ) спектрокопії та спектрокопії комбінаційного розсіяння (КР) світла», «Методи електронної ультрафіолетової (УФ) та видимої спектрокопії», «Емісійна спектрокопія», «Аналіз нейтронного розсіяння», «Аналіз анігіляції позитронів», «Методи Х-променевої і фотоелектронної спектрокопії», «Методи ядерного магнітного та парамагнітного резонансу», «Методи ядерного квадрупольного резонансу та ядерного гамма-резонансу», «Методи дослідження оптично-активних речовин», «Світлорозсіяння», «Методи вивчення поляризованості та магнітної оптичної активності», «Ефект Фарадея», «Аномальне розсіяння Х-променів. Метод визначення абсолютної конфігурації», «Метод гамма-спектрокопії», «Метод нейтронно-активаційної аналізи», «Методи атомної емісійної спектрокопії». Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 30 червня 2009 року (протокол № 12).

Навчальна програма курсу призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальності «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 73.

Ключові слова: фізичні методи дослідження речовин, мас-спектрокопія, коливальна спектрокопія, ядерний магнітний резонанс, світлорозсіяння, електронна ультрафіолетова спектрокопія, видима спектрокопія, нейтронне розсіяння, анігіляція позитронів, Х-променева спектрокопія, фотоелектронна спектрокопія.

Програма постуила до редакції 2.09.2009; прийнята до друку 2.10.2009.

Вступ

Загальна характеристика фізичних методів дослідження речовини. Пряме і зворотне завдання методів. Спектрокопічні методи дослідження. Дифракційні методи. Оптичні та інші методи дослідження. Значення фізичних методів дослідження речовини для теоретичної та прикладної хемії. Сучасний рівень та перспективи розвитку фізичних методів дослідження речовини.

І. Термічна аналіза.

1.1. Основні означення.

1.2. Диференціальна термічна аналіза (ДТА). Суть методу. Термічні криві «час-температура»: прямий і диференціальний запис.

Прилади, що застосовують у ДТА. Термопар. Схеми простої та диференціальної термопар. Комбінована термопара. Матеріали для термопар. Дзеркальні гальванометри. Характеристики пірометрів. Тиглі. Зразок та еталон. Теоретично можливі криві топлення та твердіння зразка. Приклади термограм утворення та розкладу твердих розчинів та хемічних сполук. Діаграми стану подвійних та потрійних конденсованих систем в координатах «температура – час».

1.3. Термогравіметрична аналіза (ТГА). Ізотермічна гравіметрична аналіза (ІТГА). Динамічна термогравіметрична аналіза (ДТГА). Характеристичні точки термогравіметричної кривої. Загальні закономірності термічного

розкладу речовини. Механізми і кінетика термічного розкладу речовини.

1.4. Термоволюметрична аналіза.

II. Методи мас-спектроскопії.

2.1. Основні принципи мас-спектроскопії.

Процеси йонізації. Утворення мас-спектру. Йонізація атомів і молекул. Процес йонізації і типи йонів. Методи йонізації. Джерело йонів. Мас-аналізатор. Реєструючий пристрій (детектор йонного струму). Система введення речовини, яка аналізується, в йонне джерело. Явище сорбції та «пам'яті» в мас-спектрометрії.

2.2. Принципові схеми мас-спектрометрів. Магнітний мас-спектрометр. Динамічні мас-спектрометри. Спектрометр йон-циклотронного резонансу. Аналітичне застосування електронів низької енергії.

2.3. Вакуум. Фізичний вакуум. Вакууметрія. Вакуумна техніка. Вакуумна система мас-спектрометра. Вакуумна арматура. Вакуумні помпи: механічні, струменні, сорбційні, йонні, конденсаційні (криогенні). Ділянки вакууму та дії різних вакуумних помп. Вакуумні оливи. Вакуумні матеріали.

2.4. Обладнання для мас-спектрометрії. Мас-спектрометри з простим фокусуванням. Методи введення зразків, які застосовуються в мас-спектрометрії. Мас-спектрометри високого розв'язання. Квадрупольні мас-спектрометри.

2.5. Апаратура і методика піролітичної мас-спектрометрії. Піролізна комірка. Введення продуктів деструкції в мас-спектрометр. Електродударна піролітична мас-спектрометрія. Йонізація в електричному полі. Лазерна піролітична мас-спектрометрія. Атомно-йонна мас-спектрометрія. Посадження піролітичної газової хроматографії з мас-спектрометрією. Мас-спектрометрія з електрогідродинамічною йонізацією.

2.6. Методи аналізу даних піролітичної мас-спектрометрії. Отримання та використання мас-термограм. Визначення кінетичних характеристик. Встановлення структури продуктів деструкції за мас-спектрами.

2.7. Застосування мас-спектрометрії. Ідентифікація та встановлення будови речовин. Визначення потенціалів йонізації молекул та появи йонів. Мас-спектральні термодинамічні дослідження. Мас-спектрометрія в хемічній кінетиці.

2.8. Застосування мас-спектрометрії для характеристики та аналізу органічних речовин.

2.8.1. Якісний аналіз, ідентифікація та встановлення структури органічних сполук.

2.8.2. Кількісний аналіз. Кількісний аналіз продуктів деструкції високомолекулярних сполук.

2.8.3. Мас-спектри вуглеводнів, спиртів, оксигенвмісних сполук, галогенвмісних сполук,

сульфурвмісних сполук, нітрогенвмісних сполук, силіційвмісних та інших сполук.

III. Методи визначення електричних дипольних моментів молекул.

3.1. Теоретичні основи методів. Електричний дипольний момент молекули. Енергія молекули в зовнішньому електричному полі. Орієнтаційна поляризація молекул. Ефект Штарка і квантомеханічний підхід до виведення орієнтаційної поляризації молекул. Діелектрик в електричному полі.

3.2. Експериментальні методики та застосування даних за електричними дипольними моментами в хемії. Перший метод Дебая – визначення електричного дипольного моменту пари речовин. Другий метод Дебая – визначення електричних дипольних моментів молекул речовин у розбавлених розчинах. Відхилення молекулярного пучка в неоднорідному електричному полі. Метод електричного резонансу. Використання даних за дипольними моментами в хемії.

IV. Методи визначення геометричної будови молекул.

4.1. Мікрохвильовий метод дослідження обертальних спектрів молекул. Обертальні спектри поглинання молекул. Методика експерименту в мікрохвильовій обертальній спектроскопії. Методи розрахунку геометричних параметрів молекул. Визначення електричних дипольних моментів молекул. Дослідження внутрішнього обертання та інверсії молекул. Деякі результати мікрохвильових досліджень.

4.2. Чисто обертальні спектри комбінаційного розсіяння (КР). Теоретичні основи методу. Методика експерименту обертальної спектроскопії КР. Визначення геометрії молекул.

4.3. Метод газової електроннографії

4.3.1. Розсіяння електронів атомами. Пружне розсіяння електронів атомами. Непружне розсіяння електронів атомами. Повна інтенсивність атомного розсіяння.

4.3.2. Розсіяння електронів молекулами. Молекулярна складова інтенсивності розсіяння. Перетворення Фур'є в газовій електроннографії. Двоатомні молекули. Принципова схема електроннографа. Мікрофотометрування. Виділення молекулярної складової інтенсивності розсіяння.

4.3.3. Розшифрування електроннограм. Вплив внутрімолекулярних коливань на конфігурацію молекул, яку визначають методом газової електроннографії. Можливості методу газової електроннографії. Визначення геометрії молекул при сумісному використанні електроннографічних та спектрокопічних даних. Деякі стереохемічні результати електроннографічних досліджень.

V. Методи коливальної спектроскопії. Методи інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіяння (КР) світла.

5.1. Теоретичні основи коливальної спектроскопії. Квантомеханічне представлення коливальних спектрів. Основи класичної теорії коливальних спектрів. Практичний розрахунок коливальних спектрів.

5.2. Симетрія молекул і нормальних коливань. Загальні уявлення про симетрію молекул. Якісні уявлення про симетрію коливань. Результати теоретико-групового аналізу коливань. Резонанс Фермі. Ефекти кристалічності.

5.3. Аналіза та інтерпретація спектрів. Визначення симетрії і структури молекул. Висліди із співставлення ІЧ та КР спектрів. Поляризація смуг у спектрах КР. Контури обертальної структури смуг. Групові або характеристичні частоти. Ізотопні ефекти.

5.4. Інше застосування коливальних спектрів. Визначення силових полів молекул. Кореляція силових сталих молекул з іншими властивостями. Крутильні коливання та потенціальні перешкоди внутрішнього обертання. Використання фундаментальних частот для розрахунку коливальних вкладів у термодинамічні функції. Ідентифікація сполуки та якісна аналіза сумішей. Кількісна аналіза. Дослідження рівноваг. Комплекси з водневими зв'язками. Кінетичні дослідження. Коливальна спектроскопія високомолекулярних сполук.

5.5. Прилади та експериментальна техніка

5.5.1. Техніка і методики ІЧ-спектроскопії. Принципи будови та дії ІЧ-спектрометрів. Двопроменевий спектрометр. Оптичні матеріали для ІЧ-спектроскопії. Поводження з оптичними матеріалами, які використовуються в ІЧ-спектроскопії, та їх зберігання. Підготовка зразків різного типу. Методика приготування зразків: тверді полімери, ізотропні плівки, орієнтовані плівки. Вирізання полімерних зразків. Видалення із спектрів плівкових зразків інтерференційних смуг. Зменшення розсіяння від поверхні зразків. Приготування зразків полімерних гелів для спектрокопічних досліджень. Приготування волокон для спектрокопічних досліджень. Мікроспектроскопія окремих волокон. Спектроскопія пучків волокон. Рідкі полімери. Розчини. Багатопрхідні кювети. Додаткові прилади. Дослідження зразків спеціального призначення. Якісна аналіза в ІЧ-спектроскопії. Визначення ступеня кристалічності полімерів методом інфрачервоної спектроскопії. Інфрачервона спектроскопія поверхні полімерних кристалів. Вимірювання мікродзеркального відбивання. Спектроскопія внутрішнього відбивання. Інфрачервона відбивально-абсорбційна спектроскопія. Інфрачервона фур'є-спектроскопія. Ближня інфрачервона

спектроскопія. Дальня інфрачервона спектроскопія.

5.5.2. Порушене повне внутрішнє відбивання.

5.5.3. Техніка спектроскопії КР. Спектральна апаратура та зразки. Резонансне та інверсійне КР. Методи нелінійної спектроскопії КР.

5.6. Коливання карбон-карбонних та карбон-гідрогенових зв'язків: валентних, деформаційних та карбонового ланцюга алканів, алкенів, алкінів та алленів, ароматичних сполук.

5.7. Коливання карбон-оксигенових та оксиген-гідрогенових зв'язків: валентних, міжмолекулярних, внутрішньомолекулярних та деформаційних зв'язків спиртів, фенолів, етерів, пероксидів, галогенвмісних сполук, карбонатів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот, естерів.

5.8. Коливання карбон-нітрогенних та нітроген-гідрогенових зв'язків: валентних та деформаційних коливань амідів, білків та поліпептидів, аміно- та амідокислот, амінів, гетероциклічних ароматичних сполук.

5.9. Коливання між елементами структури зв'язків сполук, що містять Фосфор, Галогени, Силіцій, Сульфур та інші елементи.

VI. Методи електронної ультрафіолетової (УФ) та видимої спектроскопії.

6.1. Основи теорії електронних спектрів молекул. Загальна характеристика властивостей електронних станів. Номенклатура і символіка електронних станів. Класифікація електронних переходів, їх відносне положення. Правила відбору та інтенсивність переходів.

6.2. Застосування електронних спектрів. Структурно-спектральні кореляції: органічні сполуки, неорганічні і комплексні сполуки. Аналітичні застосування: якісна аналіза та ідентифікація речовин, кількісний аналіза.

6.3. Техніка, прилади, методики електронної спектроскопії. Апаратура абсорбційної спектроскопії. Прилади для електронної спектроскопії. Двопроменевий спектрометр. Кювети для зразків та кювети порівняння. Кювети високого тиску для оптичних досліджень. Розчинники для ультрафіолетової спектроскопії. Підготовка зразків. Спектроскопія з диференціюванням, спектроскопія різниці (відмінності) та двоххвильова спектроскопія. Спектри люмінесценції: теоретичні основи, практичне застосування та техніка люмінесцентної спектроскопії.

VII. Емісійна спектроскопія.

7.1. Ексимери та експлекси.

7.2. Флуоресценція. Прилади для флуоресцентної спектроскопії: флуоресцентні спектрофотометри. Методи вимірювання тривалості флуоресценції. Метод рахунку окремих фотонів. Осцилографічний імпульсний метод. Метод, пов'язаний із зсувом фаз.

7.3. Поляризована флуоресценція. Вивчення молекулярної рухливості флуоресцентним методом.

7.4. Фосфоресценція. Прилади для фосфоресцентної спектроскопії: фосфоресцентні спектрофотометри. Вимірювання тривалості фосфоресценції.

7.5. Імпульсна кінетична спектроскопія.

7.6. Наносекундна імпульсна спектроскопія.

7.7. Хемілюмінесценція і термолюмінесценція.

7.8. Застосування емісійної спектроскопії для дослідження полімерів.

VIII. Аналіза нейтронного розсіяння.

8.1. Властивості нейтронів.

8.2. Прилади для аналізу нейтронного розсіяння: джерела нейтронів, спектрометри розсіяння нейтронів. Детектори нейтронів. Приготування зразків.

8.3. Застосування аналізу нейтронного розсіяння для вивчення структури полімерів.

IX. Аналіза анігіляції позитронів.

9.1. Властивості позитронів.

9.2. Експериментальні методи.

9.3. Прилади для аналізу анігіляції позитронів: джерела позитронів, гамма-сцинтиляційні лічильники. Система вимірювання часу життя позитрона. Приготування зразків.

9.4. Застосування аналізу анігіляції позитронів для дослідження структури полімерів.

X. Методи X-променевої і фотоелектронної спектроскопії.

10.1. Фізичні основи методів та експериментальна техніка.

10.1.1. Загальні принципи.

10.1.2. Параметри і структура фотоелектронних спектрів. Хемічний зсув. Спін-орбітальний зв'язок у молекулах та деякі інші ефекти. Коливальна структура фотоелектронних спектрів. Інтенсивність фотоелектронних піків. Глибина виходу фотоелектронів.

10.1.3. Техніка і методика експерименту. Апаратура. Стандарти для обліку зарядки зразків і калібрування спектрометрів. Комплексні установки та методики. X-променевофлуоресцентні спектрометри.

10.2. Застосування методів фотоелектронної спектроскопії в хемії.

10.2.1. Структурно-аналітичне застосування. Елементна аналіза та ідентифікація сполук. Структурна інформація. Кількісна аналіза.

10.2.2. Теоретичне моделювання та пояснення хемічних зсувів.

10.2.3. Деякі закономірності та кореляції хемічних зсувів. Зв'язок із ефективним зарядом та ступенем окиснення. Адитивність хемічних

зсувів. Кореляція хемічних зсувів з даними інших методів.

10.2.4. Адсорбція, каталіз та інші галузі застосування.

XI. Методи ядерного магнітного та парамагнітного резонансу.

11.1. Основи ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Основи фізичної теорії спектроскопії ЯМР. Ядерний спіні. Система координат, що обертається (СКО). Імпульсне збудження ядерних спінів. Частотне і часове представлення сигналу ЯМР. Позарезонансні ефекти. Параметри спектрів ЯМР. Хемічні зсуви. Спін-спінова взаємодія (ССВ). Хемічний зсув і спіні-спінова взаємодія. Екранування ядер електронами, хемічні зсуви сигналів ЯМР. Спін-спінова взаємодія і мультиплетність спектрів ЯМР. Інтенсивність сигналів. Поведінка в СКО хемічних зсувів та розщеплень. Імпульсні послідовності. Релаксація спінів. Спін-спінова взаємодія з квадрупольним ядром. Методи розв'язки (декаплінгу) ядерних спінів. Фізичні основи декаплінгу. Гомоядерний декаплінг. Зсуви Блоха-Сігерта. Ядерний ефект Овергавзера (ЯЕО). Стационарні ЯЕО. ЯЕО у дво спіновій системі. ЯЕО і молекулярний рух. ЯЕО і відстані між спінами. Гетероядерні ЯЕО. ЯЕО в багато спінових системах. Додаткові шляхи релаксації. Визначення міжспінових відстаней. Непрямі ефекти і дифузія спінів. Перенесення насичення. Перенесення поляризації. Дія імпульсних градієнтів поля на поперечну намагніченість.

Фізичні принципи методу. Магнітний момент ядра та його взаємодія з магнітним полем. Умови ядерного магнітного резонансу. Реалізація умов магнітного резонансу.

11.2. Застосування і техніка експерименту.

11.2.1. Застосування в структурних дослідженнях.

11.2.2. Фізико-хемічні застосування.

11.2.3. Динамічний ЯМР.

11.2.4. Техніка і методика експерименту.

Спектрометри ЯМР.

11.2.4.1. Спектрометр ЯМР. Імпульсне збудження. Детектування сигналу. Відбір точок спаду вільної індукції (СВІ). Квадратурне детектування. Фазові цикли, селекція сигналів. Згладжувальні функції (функції аподизації). Фазова корекція. Підготовка зразка. Підготовка спектрометра. Калібрування спектрометра.

11.2.4.2. Спектр ЯМР на ядрах ¹H. Кореляції будови структурних фрагментів молекул з хемічними зсувами в спектрах на ядрах ¹H. Кореляції структурних фрагментів з виглядом сигналів у спектрах ПМР. Аналіза спектру чистої сполуки з неспівпадаючими сигналами. Аналіза спектру сполуки, що містить домішки. Аналіза складних спектрів ПМР. Знаходження спектральних параметрів. Зв'язок величин

константи спіні-спінової взаємодії (КССВ) на ядрах ¹H зі структурою хемічних сполук. Кореляції хемічних зсувів ядер ¹³C зі структурою молекули. Константи спіні-спінової взаємодії ядер ¹³C-¹H. Адитивні схеми обчислення хемічних зсувів ядер ¹³C. Аналіза вуглецевого спектру сполуки. Основні закономірності спектрів ¹⁹F. Програми обробки спектрів. Динамічні ефекти в ЯМР.

11.2.4.3. Одномірні методики ЯМР. Оптимізація одноімпульсного експерименту. Вимірювання спектрів ядерного ефекту Овергавзера. Кількісне вимірювання ЯЕО. Застосування спектрів ЯЕО. Використання ароматичних розчинників для спрощення спектру ЯМР. Придушення сигналу розчинника. Гетероядерний декаплінг. Редагування спектрів ¹³C за допомогою спінової луни. Визначення квадрупольних ядер.

11.2.4.4. Двомірна спектроскопія ЯМР. Подвійний резонанс. Зразки, розчинники, стандарти. Генерація двомірних спектрів. Вступ до двомірних методик. Генерація другого виміру. Методи графічного подання двомірних спектрів. Тонка структура піків. Інтерпретація структури мультиплетів. Ускладнення, що виникають при інтерпретації спектрів.

11.3. Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

11.3.1. Теоретичні основи методу: умови ЕПР. Положення резонансного сигналу та g-фактор. Електрон-ядерна взаємодія і тонка структура спектрів ЕПР анізотропних систем. Інтенсивність, ширина і форма лінії.

11.3.2. Додатки спектроскопії ЕПР. Структурні дослідження. Кінетичні та інші дослідження.

11.3.3. Техніка та експериментальні методики спектроскопії ЕПР. Загальні відомості. Методи подвійного резонансу. Хемічна поляризація ядер та електронів.

XII. Методи ядерного квадрупольного резонансу та ядерного гамма-резонансу.

12.1. Ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР).

12.1.1. Основи теорії. Загальні відомості. Електростатична взаємодія квадрупольного ядра з електричним полем. Квадрупольні рівні енергії та переходи. Інтенсивність, ширина і мультиплетність сигналу.

12.1.2. Додатки та інтерпретація спектрів ЯКР. Частоти ЯКР. Структурні додатки. Інтерпретація градієнту неоднорідного електричного поля на ядрі. Кореляції спектральних параметрів ЯКР з іншими фізико-хемічними характеристиками.

12.1.3. Техніка і методи експерименту.

12.2. Мессбауерівська та імпедансна спектроскопія.

12.2.1. Загальна характеристика і теоретичні основи методу.

12.2.2. Параметри мессбауерівських спектрів. Ізомерний (хемічний) зсув. Квадрупольне розщеплення. Надтонка структура магнітних взаємодій.

12.2.3. Застосування в хемії. Емпіричні кореляції і структурні дослідження. Динамічні ефекти.

12.2.4. Техніка і методи експерименту.

XIII. Методи дослідження оптично-активних речовин.

13.1. Оптичні методи.

13.1.1. Властивості електромагнітного випромінювання.

13.1.2. Спектроскопічні методи для дослідження полімерів. Абсорбційна спектроскопія.

13.1.3. Неспектроскопічні оптичні методи дослідження полімерів. Поляризоване випромінювання.

13.1.4. Оптичні матеріали.

13.1.5. Джерела світла. Дейтерієві джерела світла. Жарівки на інертному газі. Ртутні дугові жарівки.

13.1.6. Лазери. Гелієво-неоновий лазер. Аргоний йонний лазер. Рубіновий лазер. Лазери на органічних барвниках.

13.1.7. Оптичні детектори. Фотопровідні і фотоелектричні детектори. Теплові детектори. Фотоплівка.

13.2. Показник заломлення.

13.2.1. Визначення інкременту показника заломлення.

13.2.2. Автоматичний диференціальний рефрактометр.

13.2.3. Визначення питомого об'єму розчиненої речовини за показником заломлення розчину.

13.3. Дисперсія оптичного обертання (ДОО). Лінійно поляризоване випромінювання. Кругова поляризація світла. Квантомеханічний розгляд оптичної активності та спіральна модель молекули. Симетрія молекул та оптична активність. Криві ДОО. Ефект Коттона. Принципова схема експерименту.

13.4. Круговий дихроїзм (КД). Поглинання променів з різною круговою поляризацією. Зв'язок кругового дихроїзму та обертальної сили переходу. Схема експерименту. Формування променів з круговою поляризацією.

13.5. Застосування спектрополяриметрії в хемії. Загальні питання застосування методів ДОО та КД. Емпіричні закономірності. Правила Брюстера та октантів.

XIV. Світлорозсіяння.

14.1. Ширококутове розсіяння світла. Розсіяння маленькими частинками у розчині. Визначення молекулярної маси маленьких

часточок методом світлорозсіяння. Розсіяння розчинами макромолекул. Визначення середньомасової молекулярної маси методом світлорозсіяння. Метод асиметрії. Метод Зімма. Визначення другого віріального коефіцієнта методом світлорозсіяння. Визначення середньоквадратичної відстані між кінцями полімерного ланцюга методом світлорозсіяння. Прилади для вимірювання світлорозсіяння. Приготування зразків для вимірювання розсіяння світла. Застосування світлорозсіяння для дослідження полімерів.

14.2. Імпульсно-індуковане критичне розсіяння.

14.3. Малокутове лазерне світлорозсіяння.

14.4. Спектроскопія відбиття світла.

14.5. Спектроскопія Релея-Бріллюена. Інтерферометри Фабрі-Перо.

XV. Методи вивчення поляризованості та магнітної оптичної активності.

15.1. Релеєвське розсіяння світла. Релеєвське розсіяння світла в газах та розчинах. Схема та умови експерименту.

15.2. Ефект Керра. Закон Керра. Методика експерименту. Теорія ефекту Керра. Застосування методу релеєвського розсіяння світла та ефекту Керра: визначення головних значень еліпсоїда поляризованості молекул; визначення головних значень еліпсоїда поляризованості хемічного зв'язку і групи атомів; вивчення конформацій і внутрішнього обертання молекул.

XVI. Ефект Фарадея.

16.1. Явище Фарадея. Схема експерименту.

16.2. Теорія ефекту. Зв'язок з ефектом Зеємана.

16.3. Магнітний круговий дихроїзм (МКД) і дисперсія магнітного оптичного обертання (ДМОО).

16.4. Застосування ефекту Фарадея в хемії. Адитивні властивості сталої Верде. Вивчення електронних переходів у комплексних сполуках за допомогою МКД. Аналітичне застосування ефекту Фарадея.

XVII. Аномальне розсіяння Х-променів. Метод визначення абсолютної конфігурації.

17.1. Абсолютна конфігурація молекул у декартовій системі координат.

17.2. Нормальне розсіяння і закон Фріделя.

17.3. Розсіяння Х-променів у ділянці поглинання атома.

17.4. Аномальне розсіяння та визначення абсолютної конфігурації молекул.

XVIII. Метод гамма-спектроскопії.

Метод гамма-спектроскопії. Фізична суть методу. Джерела гамма-випромінювання. Характеристика гамма-випромінювання. Гамма-радіоактивні ізотопи. Характеристика сцинтиляційного гамма-спектрометра. Підготовка проб до аналізу. Омолітничий апарат оцінки результатів. Чутливість та відтворюваність результатів. Різновидности гамма-спектроскопії. Обмеження методу. Галузі використання методу.

XIX. Метод нейтронно-активаційної аналізи.

Метод нейтронно-активаційної аналізи. Фізична суть нейтронної активації. Основний принцип методу. Розрахунок числа радіоактивних атомів. Основні стадії методу. Чутливість методу. Лабораторне обладнання. Принцип будови ядерних (атомних) реакторів. Будова реактора ІР-100. Характеристика нейтронних потоків. Експериментальні канали. Геометрія зразків для дослідження. Система обчислення гамма-спектрів досліджуваних речовин. Підготовка проб до аналізу. Структура програмного пакету. Аналітична система LABSOCS та її переваги. Фізичні та хемічні обмеження нейтронно-активаційної аналізи. Застосування нейтронно-активаційної аналізи.

XX. Методи атомної емісійної спектроскопії.

Методи атомної емісійної спектроскопії. Фізична суть емісійних процесів. Види спектроскопії: атомна, ядерна, суб'ядерна. Прикладні аспекти аналізу: лазерна, ядерна (атомна) енергетика. Атомна емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною аргонною плазмою. Склад плазми та особливості її використання в аналітичній хемії. Атомний емісійний спектрометр Плазмоквант PQ-110. Будова спектрометра. Основні модулі структури PQ-110. ІСП-модуль. Спектрометр, система управління приладом. Допоміжні модулі: система охолодження, гідридна система. Система автоматичної подачі проб. Програмне забезпечення для управління і обробки результатів дослідження. Основні ознаки і переваги пакету програм. Чутливість, точність та відтворюваність результатів. Основні галузі застосування атомно-емісійних спектрометрів.

Рекомендована література

Основна література

1. Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Курс лекцій «Фізичні методи дослідження речовин». – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2010. – 450 с. (проект).

Використані джерела інформації

- Агибалов Ю.В., Будковская Н.Г., Цыпин А.Б. Микроскоп // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 191-198.
- Аверина А.П., Григорьев А.М., Хавкин Л.П. Вакуумметрия // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 241-243.
- Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высш. шк., 1968. – 280 с.: ил. (48 рис.). – Табл. 19. – Список принятых обозн.: с. 275-276. – Библиогр.: после гл. (212 назв.).
- Аксенов С.И., Крутских В.И. Ядерный магнитный резонанс // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 283. – 544 с. – С. 434-435.
- Алиев Р.А., Сапожников Ю.А., Калмыков С.Н. Гамма-спектрометрический анализ. Методическое руководство к курсу "Основы радиохимии и радиозоологии". – М.: Химический факультет МГУ, 2004. – С.1-31.
- Астров Д.Н. Термопара // БСЭ. – 1976. – Т. 25. – С. 491.
- Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ: Методы определения неметаллов. – М.: Химия, 1974. – 360 с.: ил. (78 рис.). – Табл. 12. – Библиогр.: после гл. (1500 назв.).
- Балицкий А.В. Вакуумная арматура // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 243.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина; Под ред. Ю.А. Пентина с издания: The infra-red spectra of complex molecules by L.J. Bellamy. – London: Methuen and co.LTD; New York: John Willey and Sons, Inc. – М.: Издательский центр, 1963. – 591 с.: ил. (35 рис.). – Табл. 22. – Библиогр.: после гл. (1687 назв.).
- Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: 1985.
- Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія: Підручник. – Київ – Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с.: іл. (304 рис.). – Табл. 34. – 1.5. Дослідження будови органічних сполук: с. 100-132. – 1.5.5. Фізичні методи дослідження: с. 114-132. – Предмет. покажчик: с. 529-539. – Контроль. Питання та завдання за текст. – ISBN 966-569-132-5.
- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Изд. 4-е, пер., доп. – Л.: Химия, 1976. – 376 с.: ил. (117 рис.). – Табл. 40. – Библиогр.: с. 360-368 (388 назв.). – Предмет. указ.: с. 369-371. – Прилож.: с. 336-359.
- Вакуумная спектроскопия // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 243.
- Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерный магнитный резонанс: Підручник для студентів вищих навчальних закладів. – Київ – Ірпінь: Перун, 2007. – 476 с.: іл. (315 рис.). – Табл. 42.– Предмет. покажчик: с. 463-469. – ISBN 978-966-569-246-1.
- Вонсовский С.В. Ферромагнитный резонанс // БСЭ. – Т. 27. – М.: Сов. Энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 319.
- Вонсовский С.В. Ферромагнетизм // БСЭ. – Т. 27. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 317-318.
- Вонсовский С.В. Ферромагнетики // БСЭ. – Т. 27. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 318-319.
- Гаранин В.К., Кудрявцев Г.П., Посухова Т.В., Сергеева Н.Е. Электронно-зондовые методы изучения минералов. // М.: Издательство Московского университета, 1987.
- Грассели Дж., Снайвили М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. – М.: 1984.
- Гроб Р.Л. Хроматографический анализ окружающей среды / Пер. с англ. Д.Н. Соколова, А.С. Бочкова; под ред. В.Г. Березкина. – М.: Химия, 1979. – 607 с.: ил. (79 рис.). – Табл. 98. – Библиогр.: после гл. (1953 назв.).
- De Soete D., Gijbels R., Hoste J., Neutron activation analysis, L., 1972.
- Ельяшевич М.А. Фотоэлектронная спектроскопия // БСЭ. – Т. 27. – М.: Сов. Энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 605.
- Жуков Л.Л. Константан // БСЭ. – 1973. – Т. 13. – С. 44.
- Жуков Л.Л. Манганин // БСЭ. – 1974. – Т. 15. – С. 316.
- Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С. Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. – М., 1978.
- Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия: Учебник. – М.: Химия, 2000. – 320 с.: ил. (78 рис.). – Табл. 7. – Разд. 3. Строение вещества: с. 121-150. – Словарь-указатель основных терминов: с. 307-316. – Библиогр.: с. 317- (11 назв.). – ISBN 5-7245-1090-1.
- Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ: Атлас ИК-спектров / Г.С. Попова, Л.И. Тарутина, Л.Н. Пирожная и др. – Л.: Химия, 1969. – 356 с.: ил. (266 рис.). – Указ. к атласу: с. 7-10. – Библиогр.: с. 277-355 (1574 назв.).
- Карнаухов В.П., Смольянинов В.М. Микроспектральный анализ // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 200-202.

29. **Колебательная спектроскопия: Современные воззрения. Тенденции развития** / Х. Хэллэм, Дж. Тернер, И. Битти и др. / Под ред. А. Барнса, У. Орвилл-Томаса / Пер. с англ. М.Р. Алиева, А.В. Боброва, Я.М. Кимельфельда; под ред. В.Т. Александяна. – М.: Мир, 1981. – 480 с.: ил. (112 рис.). – Табл. 70. – Предмет. указ.: с. 470-474. – Формульный указатель соед.: с. 474. – Библиогр.: после гл. (972 назв.).
30. **Колотов Владимир Пантелеймонович. Многоэлементный нейтронно-активационный анализ с субстехиометрическим выделением: ил РГБ ОД 61:85-2/34.**
31. **Копель** // БСЭ. – 1973. – Т. 13. – С. 122.
32. **Корн М.Я., Варшавский В.А., Хесин Я.Е.** Люминесцентная микроскопия // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1980. – Т. 13. – 552 с. – С. 329-332.
33. **Костюк П.Г., Агибалов Ю.В., Цыпин А.Б.** Микроэлектродный метод исследования // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 223-225.
34. **Краткий курс физической химии: Учеб. пособ.** / С.М. Кочергин, Г.А. Добренчиков, В.Н. Никулин и др. / Под ред. С.Н. Кондратьева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1978. – 312 с.: ил. (96 рис.). – Табл. 9. – Гл. III. Методы исследования строения молекул: с. 36-64. – Библиогр.: с. 309 (17 назв.).
35. **Кузнецов Р.А.** Активационный анализ, 2 изд. – М., 1974.
36. **Лидеман Р.Р., Билькевич В.И.** Фотометрия // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1985. – Т. 26. – 560 с. – С. 407-408.
37. **Лидеман Р.Р., Матвеева Н.П.** Люминесценция: Методы анализа и приборы // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 575-576.
38. **Литвин Б.Л., Романюк А.Л.** Фізичні методи дослідження органічних речовин: навч.-метод. посібник. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2003. – 118 с.: іл. (27 рис.). – Табл. 7. – Вправи: с. 112-113 (50 спектрів). – Бібліогр.: 114-115 (19 назв.). – ISBN 966-640-116-9.
39. **Люминесценция** / А.Я. Потапенко, Ю.В. Новиков, В.А. Пеккель, В.В. Томилини // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1980. – Т. 13. – 552 с. – С. 332-335.
40. **Мартинсон Е.Н.** Вакуумное масло // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 245.
41. **Мартинсон Е.Н., Плещенко Е.Г.** Вакуумные материалы // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 245-246.
42. **Мунинов В.А., Мухаммедов С.** Ядернофизические методы анализа газов в конденсированных средах. – Таш., 1977.
43. **Nondestructive activation analysis**, ed. by S. Amiel, Amst.-[a. o.], 1981.
44. **Павлов В.П.** Вакуум физический // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 241.
45. **Паркер С.** Фотолюминесценция растворов / Пер. с англ. Н.Л. Комисаровой, Б.М. Ужинова; под ред. Р.Ф. Васильева. – М.: Мир, 1972. – 512 с.
46. **Пауков В.С., Кранчев А.К., Клименко С.М.** Электронная микроскопия // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 28. – 544 с. – С. 89-63.
47. **Пентин Ю.А., Вилков Л.В.** Физические методы исследования в химии: Учебник для вузов. – М.: Мир; АСТ, 2003. – 684 с.: ил. (223 рис.). – Табл. 43. – (Методы в химии). – Принятые обозн. основ. вел: с. 657. – Контр. вопросы и задания: после гл. – Библиогр.: с. 658-661 (67 назв.). – Предм. указ.: с. 662-673. – ISBN 5-03-003470-6 («Мир»); ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»).
48. **Пермяков Н.К., Могилевский Г.М.** Микроскопические методы исследования // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 198-200.
49. **Погодин С.А.** Термический анализ // БСЭ. – 1976. – Т. 25. – С. 478.
50. **Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.** Масс-спектрометрия в органической химии. – Л.: Химия, 1972. – 368 с.: ил. (64). – Табл. 31. – Библиогр.: с. 343-361 (760 назв.). – Предмет. указ.: с. 362-365.
51. **Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.** Введение в масс-спектрометрию органических соединений / Под ред. А.А. Петрова. – М.-Л.: Химия, 1966. – 204 с.: ил. (47 рис.). – Табл. 34. – Библиогр.: с. 193-201 (312 назв.).
52. **Практическое руководство по физико-химическому анализу: конденсированные неметаллические системы** / В.Я. Аносов, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. – Казань: Изд-во Каз. ун-та, 1971. – 174 с.: ил. (100 рис.). – Табл. 12. – Библиогр.: после гл. (12 назв.).
53. **Плечов П.Ю.** // Электронная версия учебника по изучению расплавных включений (<http://www.info.geol.msu.ru/LECTURES/index.html>). 1999.
54. **Рабек Я.** Экспериментальные методы в химии полимеров. – В 2-х ч. – Ч. 1 / Пер с англ. Я.С. Выгодского; под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – 384 с.: ил. (291 рис.). – Табл. 43.
55. **Рабинович И.С.** Вакуумный насос // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 246-248.
56. **Рабинович И.С.** Вакуумная техника // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 243-245.
57. **Рейшахрит Л.С.** Электрохимические методы анализа. – Л.: Изд-во Ленинград. Ун-та, 1970. – 200 с.: ил. (72 рис.). – Табл. 7. – Прилож.: с. 166-196 (6 рис.; 5 табл.). – Библиогр.: с. 161-165 (132 назв.).
58. **Робертс М., Макки Ч.** Химия поверхности раздела металл-газ / Пер. с англ. И.В. Важениной; под ред. В.М. Грязнова. – М.: Мир, 1981. – 540 с.: ил.: – Рис. 242. – Табл. 43. – Гл. 4. Электронная спектроскопия: с. 169-209. – Гл. 5. Инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и спектроскопия с электронным и ионным возбуждением: с. 210-229. – Приложения: Волновая теория: с. 524-529. – Библиогр.: после гл. (978 назв.). – Предмет. указ.: с. 530-534.
59. **Родин А.М.** Вакуум // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 240-241.
60. **Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н.** Радиоактивность окружающей среды: Теория и практика: Учеб. пособие для вузов. (Методы в химии). – М.: Бином, 2006.
61. **Сапожников Ю.А., Калмыков С.Н., Алиев Р.А.** Методическое руководство к курсу "Основы радиохимии и радиоэкологии". Жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия. Часть I. – МГУ: Химический факультет, 2003. – 26 с.
62. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Учебник / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., исправ. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). – Ч.1. Гл. I. В. Основы спектрохимии: с. 46-58. Ч. 4. Гл. VII. Г. Потенциометрия: с. 265-275. – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – Приложение: с. 489-510. – ISBN 5-06-003627-8.
63. **Слоним И.Я., Любимов А.Н.** Ядерный магнитный резонанс в полимерах. – М.: Химия, 1966. – 340 с.: ил. (163 рис.). – Табл. 2. – Библиогр.: с. 311-337 (748 назв.).
64. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Ученик / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). Табл. 5. – Ч. 4. Г. Потенциометрия: с. 265-275. – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – ISBN 5-06-003627-8.
65. **Тимофеев К.Н.** Электронный парамагнитный резонанс // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 28. – 544с. – С. 96-97.
66. **Тюрин В.С.** Электронный микроскоп // БМЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 28. – 544с. – С. 94-95.
67. **Физическая химия: Учебник.** – В 2-х кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. / Под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 512 с.: ил. (160 рис.). – Табл. 22. –Разд. 2. Спектральные методы исследования строения и энергетических состояний молекул: с. 141-185. – Приложение: с. 495-496 (1 табл.). – Предмет. указ.: с. 497-505. – ISBN 5-06-004025-9. (кн. 1). – ISBN 5-06-004027-5.
68. **Физическая химия.** В 2-х кн. – 3-е изд., испр. / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др./ Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. – Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – 319 с.: ил. (62 рис.). – Табл. 9. – 19.11. Потенциометрия. – Библиогр.: с. 303-304 (12 назв.). – Прилож.: 305-311 (3 табл.). – Предмет. указ.: с. 312-315. – ISBN 5-06-004027-5.
69. **Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.** Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.: ил. (66 рис.). – Табл. 51. – Библиогр.: с. 271-279 (297 назв.).
70. **Хромель** // БСЭ. – 1978. – Т. 28. – С. 393.
71. **Цукрук В.В., Шилов В.В.** Структура полимерных жидких кристаллов / Под ред. Лебедева Е.В. – К.: Наук. Думка, 1990. – 254 с.: ил. (86 рис.). – Табл. 16. – Библиогр.: с. 224-249 (582 назв.). – ISBN 5-12-001448-8.
72. **Шлефер Г.Л.** Комплексообразование в растворах: Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. – Пер. с нем. М.И. Гельфмана; под ред. А.А. Гринберга. – М.-Л.: Химия, 1964. – 380 с.: ил. (73 рис.). – Табл. 29. – Библиогр.: после гл. + подстроч. (734 назв.). – Предмет. указ.: с. 374-379.
73. **Шпицберг А.Л.** Алюмель // БСЭ. – 1970. – Т. 1. – С. 490.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мазена І.В. – доктор медичних наук, професор кафедри біохемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

УДК 544; 541.1(075.8)

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин

Фізична хемія: 1. Хемічна термодинаміка (курс лекцій): 5. Теоретичні основи та прикладні аспекти теплоємності

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями. Лінійна і нелінійна залежність теплоємності від температури. Розрахунок теплоємності. Інтерполяційні рівняння теплоємності. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей. Теплоємність газів. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей. Рівняння Майєра для ідеального і неідеального газів. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу. Теплоємність під час оборотного політропного процесу ідеального газу. Диференціальні рівняння теплоємності. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії. Залежність теплоємності газів від температури. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей газів від температури. Залежність теплоємності від атомності газів і температури. Обчислення теплоємності газової суміші ідеальних газів. Теплоємність рідин. Теплоємність твердих тіл. Молекулярно-кінетична теорія. Закон Дюлонга і Пті. Квантова теорія Дебая. Теплоємність шарових структур: структури невзаємодіючих і взаємодіючих шарів.

Методична розробка призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальності «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 209.

Ключові слова: фізична хемія, теплоємність, рівняння Майєра, ідеальний газ.

Методична розробка поступила до редакції 2.09.2009; прийнята до друку 2.10.2009.

5.1. Теплоємність. Означення

5.1.1. Методи обчислення кількості тепла

Для обчислення кількості тепла в термодинаміці користуються такими способами, які пов'язані з використанням:

1) внутрішньої енергії u

$$\delta q = du + pdv; \quad (5.1)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} pdv \quad (5.2)$$

2) ентальпії h

$$\delta q = dh - vdp; \quad (5.3)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{p_1}^{p_2} vdp \quad (5.4)$$

3) ентропії s

$$\delta q = Tds; \quad (5.5)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{s_1}^{s_2} Tds. \quad (5.6)$$

Кількість тепла можна представити відповідною площиною на T-s діаграмі (рис. 5.1).

Так як $T \geq 0$, то з (5.5), (5.6) випливає, що процес збільшення ентропії ($ds > 0$) відповідає підведенню енергії у формі тепла до робочого тіла від зовнішнього середовища ($\delta q > 0$; $q > 0$), а процес зменшення ентропії ($ds < 0$) відповідає відведенню енергії у формі тепла від робочого тіла у зовнішнє середовище ($\delta q < 0$; $q < 0$).

4) теплоємності.

5.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності

Термінологія. Поняття «теплоємність» введено в науковий обіг французькими вченими Лавуазьє і Лапласом у 1783 році.

Термін «теплоємність» фактично означає емність тепла – здатність тіла акумулювати, поглинати енергію, яка підводиться до нього у формі тепла.

Термін «теплоємність» лінгвістично несе в собі відбиток застарілих уявлень про природу тепла і теплопередачу – теорії теплороду (флогістону (від гр. *phlogistós* – горючий, займистий), в уявленні хеміків XVIII ст. гіпотетичне начало горючості. Згідно вчення про

флогістон (засновник Г.Е. Шталь), всі займисті речовини (дерево, оліва) та метали (Cu, Fe, Pb, Sn) складаються з флогістону, який виділяється при згорянні або відпалі, і золи. Вчення про флогістон зіграло позитивну роллю в узагальненні реакцій окиснення. Вчення було зруйноване працями А. Лавуаз'є в кінці XVIII ст.) – особливої, нев'язкої, невидимої рідини, яка здатна переливатися від одного тіла до іншого в процесі теплообміну до встановлення однакового рівня цієї рідини (як у сполучених посудинах). І, отже, можна було говорити про кількість такої рідини, що міститься в тілі.

Загальне означення теплоємності. Теплоємністю в даному процесі називається відношення кількості енергії у формі тепла ΔQ в цьому процесі, що передається тілу або відводиться від нього, і викликає при цьому певну зміну температури, до відповідної зміни температури:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (5.7)$$

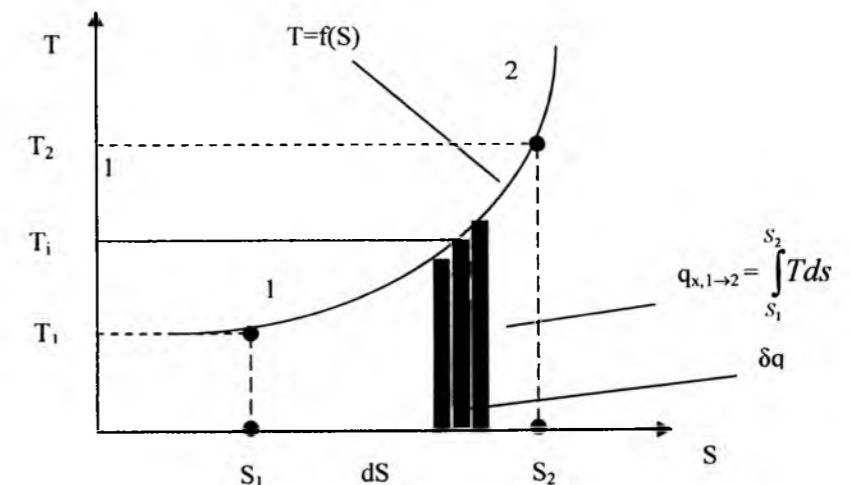


Рис. 5.1. Кількість тепла за T-s діаграмою.

Якщо кількість тепла залежить від характеру процесу, той теплоємність теж залежить від нього.

Числові значення теплоємності знаходяться у певній залежності від характеру процесу і визначаються так:

при $T = \text{const}$, $dT = 0$ з (5.8) випливає, що
 { при $\delta Q_t > 0$, то $C_t \rightarrow +\infty$
 { при $\delta Q_t < 0$, то $C_t \rightarrow -\infty$;
 при $\delta Q = 0$, $Q = 0$ і оборотного процесу теплоємність $C_s = 0$.

Для термодинамічного процесу $Q_{\Sigma} = Q + Q_{\text{вн}}$, де Q_{Σ} – сумарне тепло;

Q – тепло, що підведене до тіла ззовні або відведене від тіла у зовнішнє середовище;

$Q_{\text{вн}}$ – тепло, що пов'язано із необоротністю процесу.

Теплоємність є екстенсивною властивістю речовини, тобто такою, що залежить від кількості речовини (маси, об'єму, кількості молей).

Дійсно, величина теплоємності даного тіла тим більша, чим більше речовини містить це тіло: наприклад, теплоємність 10 кг води у 5 разів більша за теплоємність 2 кг води.

Істинна теплоємність. Істинною теплоємністю у даному термодинамічному процесі x називається теплоємність, що відповідає безконечно малій зміні температури. Це відношення елементарної (безкінечно малої) кількості тепла δQ до безкінечно малої зміни температури dT :

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} [\text{Дж/К}], \quad (5.8)$$

де $x \equiv p, v, t, u, h, s, q, k, n$ – характер (вид, шлях) термодинамічного процесу.

Фізичний зміст теплоємності полягає в тому, що при $dT=1\text{К} \Rightarrow C_x \equiv \delta Q_x$, тобто теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості тепла в даному процесі x при зміні температури на 1К.

Якщо адіабатний процес оборотний, то $Q = Q_{\text{вн}} = 0$, $Q_{\Sigma} = 0$, тоді й $C_s = C_q = 0$; якщо адіабатний процес необоротний, то $Q = 0$, а $Q_{\text{вн}} \neq 0$, тоді й $Q_{\Sigma} \neq 0$.

Для інших процесів:

якщо
 { $\delta Q_x > 0$, $dT > 0$, або
 { $\delta Q_x < 0$, $dT < 0$, то теплоємність $C_x > 0$;

а якщо
 { $\delta Q_x > 0$, $dT < 0$, або
 { $\delta Q_x < 0$, $dT > 0$, то теплоємність $C_x < 0$.

Таким чином, теплоємність приймає числові значення на всій числовій вісі [визначена на всьому числовому інтервалі $C_x (-\infty, \infty)$].

Питома теплоємність. Теплоємність, що віднесена до одиниці кількості речовини носить назву питомої. Це вже є характеристика

інтенсивних властивостей речовини, тобто величина питомої теплоємності не залежить від кількості речовини тіла. Відповідно розрізняють такі питомі теплоємності:

1. *Масову* (віднесена до 1 кг речовини)

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{m dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \quad [\text{Дж} / \text{Кг} \cdot \text{К}] \quad (5.9)$$

де m – маса речовини.

Фізичний смисл масової теплоємності визначимо при умові, що $m = 1 \text{ кг}$, $dT = 1 \text{ К}$, то $C_x \equiv \delta Q_x$.

Масова теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що підводиться і поглинається 1 кг тіла і викликає зміну температури на 1 К.

2. *Об'ємну* (віднесена до 1 м^3 речовини)

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V dT} \quad [\text{Дж} / \text{м}^3 \cdot \text{К}], \quad (5.10)$$

де V – об'єм тіла.

Величину об'єму тіла необхідно привести до нормальних фізичних умов ($t_n = 0^\circ \text{C}$; $p_n = 760 \text{ мм. рт. ст.}$): $V = V_n$, тоді

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V_n dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \quad [\text{Дж} / \text{м}_n^3 \cdot \text{К}]; \quad (5.11)$$

3. *Мольну* (віднесена до 1 моля речовини)

$$C_{\mu x} = \frac{\delta Q_x}{n dT} = \frac{\delta q_{\mu x}}{dT} \quad [\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}], \quad (5.12)$$

де n – кількість молів.

Між питомими теплоємностями існують певні співвідношення, які можна встановити за допомогою аналізу розмірностей. Наприклад, необхідно встановити співвідношення між масовою C_x , об'ємною C'_x і мольною $C_{\mu x}$ теплоємностями, взявши за ядро масову теплоємність C_x . Тобто, необхідно знайти множники в рівнянні:

$$C_x = \{?\} \cdot C'_x = \{?\} \cdot C_{\mu x} \quad (5.13)$$

Запишемо розмірності цих величин:

$$C_x \quad [\text{Дж} / \text{кг} \cdot \text{К}]; \quad C'_x \quad [\text{Дж} / \text{м}^3 \cdot \text{К}]; \quad C_{\mu x} \quad [\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}].$$

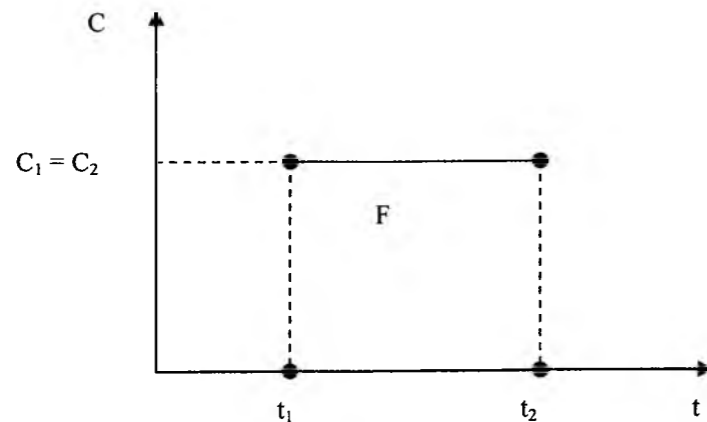


Рис. 5.2. Залежність теплоємності від температури при $c(t) = \text{const}$.

Розмірності тотожні, якщо (згідно (5.13)):

$$[\text{Дж} / \text{кг} \cdot \text{К}] = \{[\text{м}^3 / \text{кг}]\} [\text{Дж} / \text{м}^3 \cdot \text{К}] = \{[\text{моль} / \text{кг}]\} [\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}].$$

Розпізнаємо образи величин, що в $\{?\}$, за їх розмірностями:

$$\{[\text{м}^3 / \text{кг}]\} \Rightarrow \{v\} = \{1/\rho\} \quad (\text{де } v - \text{питомий об'єм}; \rho - \text{густина});$$

$$\{[\text{моль} / \text{кг}]\} \Rightarrow \{1/\mu\} \quad (\text{де } \mu - \text{молярна маса}).$$

Тоді рівняння (5.13) набуває вигляду:

$$c_x = v \cdot c'_x = \left(\frac{c_x}{\rho}\right) = \frac{1}{\mu} c_{\mu x} \quad (5.14)$$

5.1.3. *Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями*

Означення істинної теплоємності використовується для обчислення кількості тепла. З (5.9) випливає, що

$$\delta q_x = c_x dT. \quad (5.15)$$

Для кінцевого процесу x сумарна кількість тепла дорівнює:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT. \quad (5.16)$$

де t – температура за шкалою Цельсія.

Якщо c_x не залежить від температури (рис.5.2), то площа $F(t_1,1,2,t_2)$ чисельно дорівнює кількості тепла процесу x :

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_x (t_2 - t_1). \quad (5.17)$$

Що є, безумовно, ідеалізацією. В цьому випадку поняття істинної і середньої теплоємності співпадають.

Якщо c_x залежить від температури (рис.5.3), то площа $F(t_1,1,2,t_2)$ чисельно дорівнює кількості тепла процесу x :

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT.$$

І для того, щоб обчислити цей інтеграл, необхідно мати аналітичний вираз $c_x = f(t)$.

Результати експерименту по визначенню теплоємності апроксимують многочленом k -го порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^k, \quad (5.18)$$

$$\text{або } c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^{-k}, \quad (5.19)$$

де $c_x = b_0, b_1, b_{11}, \dots$ – емпіричні коефіцієнти, які мають певні значення для даного інтервалу температур.

Часто достатньо наближення другого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2; \quad (5.20)$$

$$c_x = b_0 + b_1 t; \quad (5.21)$$

або іноді і першого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t. \quad (5.22)$$

Для (5.22) b_0 і b_1 можна визначити графічно (рис.5.3).

Кількість тепла, що витрачається на нагрів n молей речовини від t_1 до t_2 , визначається співвідношеннями:

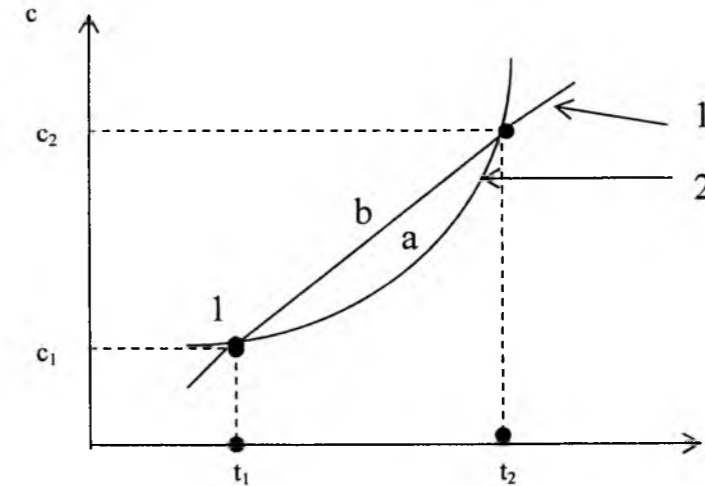


Рис. 5.3. Залежність теплоємності від температури при $c = \text{var} \neq \text{const}$:

1 – лінійна залежність; 2 – нелінійна залежність.

з (5.20)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2) dT = n \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^3 - t_1^3) \right]; \quad (5.23)$$

з (5.21)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}) dT = n \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + b_{11} \left(\frac{t_2 - t_1}{t_1 t_2} \right) \right];$$

з (5.22)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t) dT = n \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) \right]; \quad (5.24)$$

Але часто аналітичний вигляд функції $c_x = f(t)$ невідомий, тоді для обчислення кількості тепла користуються означенням середньої теплоємності, яка визначена для кінцевого інтервалу температур (рис. 5.3):

$$c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1}. \quad (5.25)$$

Вираз (5.25) характеризує в загальному вигляді зв'язок між середньою та істинною теплоємностями. Тоді,

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1). \quad (5.26)$$

Зауважимо, що питомі теплоємності (масова, об'ємна, мольна) визначені як для істинної, так і середньої теплоємностей.

Експериментально знайдені (або теоретично розраховані) величини середніх теплоємностей можуть бути зведені в таблиці (табульовані), але при цьому необхідний перебір всіх сполучень температур. Тому, при табулюванні необхідно задатися початковою (реперною) точкою, наприклад $t_0 = 0^\circ \text{C}$.

Знайдемо співвідношення істинної і середньої теплоємностей за допомогою рівнянь (5.16), (5.25), (5.26):

$$c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT - \int_{t_0}^{t_1} c_x dT + \int_{t_0}^{t_1} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2} - q_{x,0 \rightarrow 1} + q_{x,0 \rightarrow 1}}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,0 \rightarrow 2} - q_{x,0 \rightarrow 1}}{t_2 - t_1} = \frac{c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_2} (t_2 - t_0) - c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_1} (t_1 - t_0)}{t_2 - t_1} = \frac{c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_2} (t_2 - t_0) - c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_1} (t_1 - t_0)}{t_2 - t_1}. \quad (5.27)$$

Таким чином, рівняння (5.27) дозволяє за табличними даними розрахувати значення середньої теплоємності для будь-якого інтервалу

температур. Тоді, з (5.26) витікає розрахунок тепла за допомогою середньої теплоємності:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = C_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1; \quad (5.28)$$

якщо $p = \text{const}$

$$q_{p,1 \rightarrow 2} = C_{mp} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mp} \Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1; \quad (5.29)$$

якщо $v = \text{const}$

$$q_{v,1 \rightarrow 2} = C_{mv} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mv} \Big|_0^{t_1} t_1 = u_2 - u_1; \quad (5.30)$$

Якщо реперна (характеристична) температура $t_0 = 298\text{K}$ (точно $298,15\text{K}$), то

$$c_{mx} \Big|_{T_1}^{T_2} = c_{mx} \Big|_{298}^{T_2} \frac{T_2 - 298}{T_2 - T_1} - c_{mx} \Big|_{298}^{T_1} \frac{T_1 - 298}{T_2 - T_1};$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = C_{mx} \Big|_{298}^{T_2} (T_2 - 298) - C_{mx} \Big|_{298}^{T_1} (T_1 - 298)$$

Якщо реперна температура є потрібна точка а (для води $t_a = 0,01^\circ\text{C}$), то

$$c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_2} \frac{t_2 - t_a}{t_2 - t_1} - c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_1} \frac{t_1 - t_a}{t_2 - t_1};$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_2} (t_2 - t_a) - c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_1} (t_1 - t_a).$$

Для визначення істинної теплоємності за середньою необхідно продиференціювати за температурою:

$$C_x = \frac{d[C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)]}{dt}; \quad (5.31)$$

За емпіричними даними середню теплоємність розраховують за формулою:

$$C_{mt} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_p dT;$$

а) за інтерполяційним рівнянням

$$C_p = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3$$

$$C_{mp} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3) dt =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \frac{b_{111}}{4}(t_2^4 - t_1^4) \right] =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2 - t_1)(t_2 + t_1) + \frac{b_{11}}{3}(t_2 - t_1)(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \frac{b_{111}}{4}(t_2 - t_1)(t_2 + t_1)(t_2^2 + t_1^2) \right] =$$

$$= b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^2 + t_1 t_2 + t_1^2) + \frac{b_{111}}{4}(t_1 + t_2)(t_1^2 + t_2^2);$$

б) за інтерполяційним рівнянням $C_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) - \frac{b_{11}}{t_1 t_2};$$

в) за інтерполяційним рівнянням $C_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3}(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2);$$

г) за інтерполяційним рівнянням $C_x = b_0 + b_1 t$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2)$$

Але обчислення кількості тепла з використанням середньої теплоємності має недоліки, так як кількість тепла і середня теплоємність залежать від інтервалу температур Δt та певної температурної ділянки визначення процесу (рис.4.4):

а) якщо $\Delta t_1 = \Delta t_2$, то $q_{x,1 \rightarrow 2} < q_{x,3 \rightarrow 4}$;

б) якщо $\Delta t_1 < \Delta t_2$, то $q_{x,1 \rightarrow 2} > q_{x,3 \rightarrow 4}$.

5.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей

Графічно співвідношення істинної та середньої теплоємностей показано на рис.5.3 в координатах $c-t$ [тут площа

$$F(t_1,1,a,2,t_2) = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT = q_{x,1 \rightarrow 2} \approx F(t_1,1,b,2,t_2) =$$

$$= c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)], \text{ а на рис. 5.5 в координатах } q-t.$$

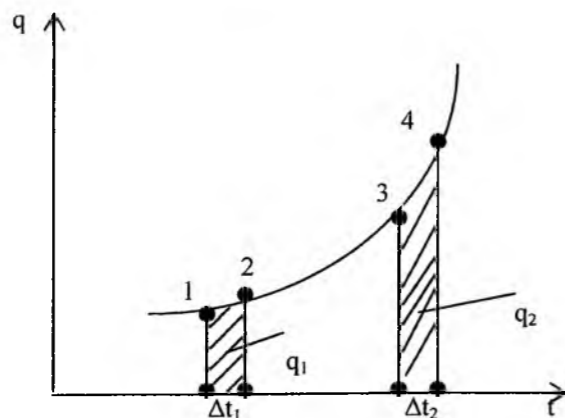


Рис. 5.4. Залежність кількості тепла від температурної ділянки та інтервалів температурного визначення процесу.

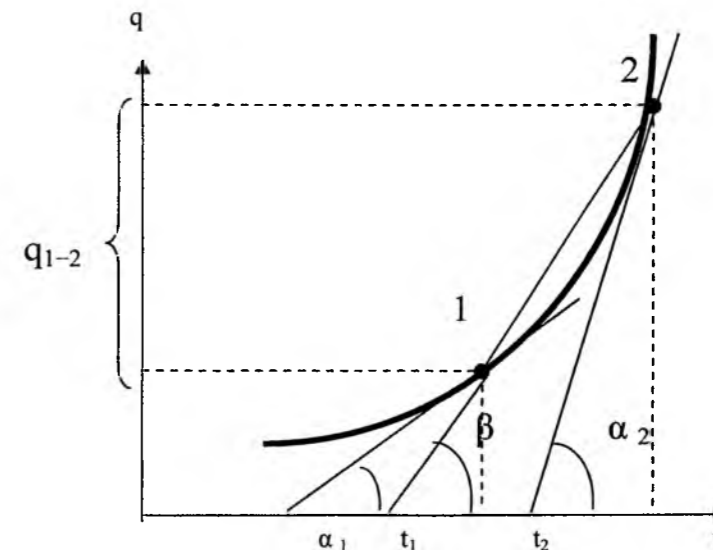


Рис. 5.5. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей в координатах $q-t$.

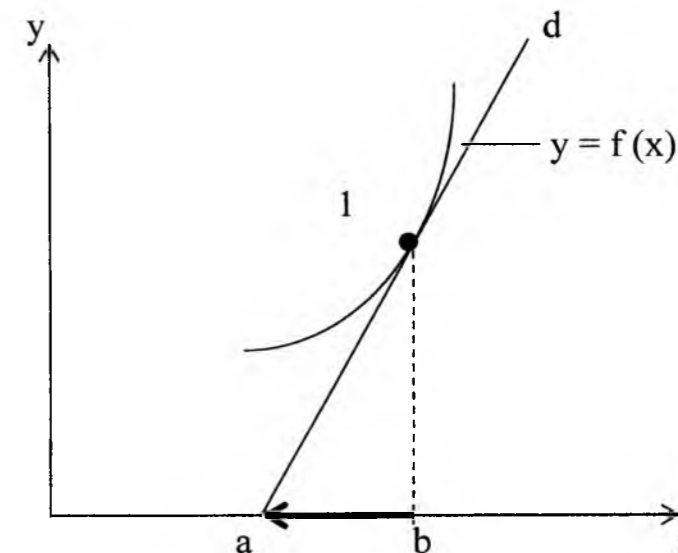


Рис. 5.6. Визначення піддотичної до кривої $y = f(x)$ в точці 1: ad – дотична, ba – під дотична.

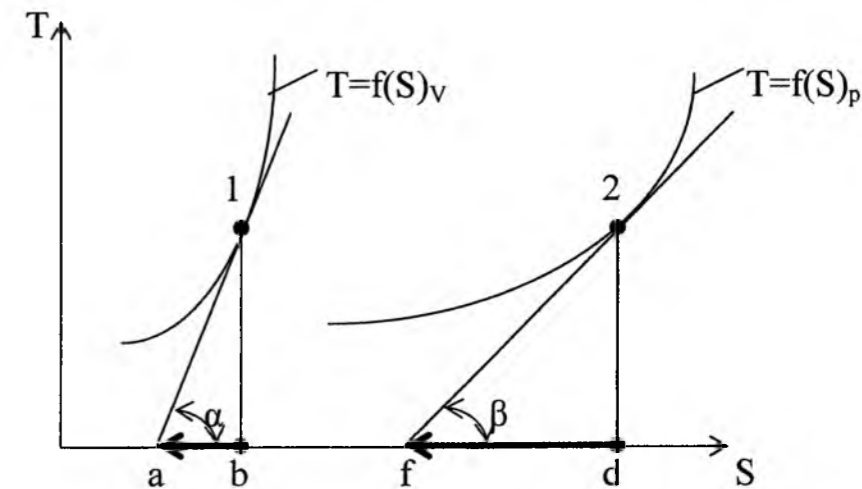


Рис. 5.7. Геометричні образи ізохорної (ba) та ізобарної (df) теплоємностей.

У зв'язку із нелінійною залежністю $C = f(t)$ крива $q = g(t)$ не є прямою лінією, то середня теплоємність на рис. 5.5 може бути пояснена як $\text{tg } \beta$ між січною, що проходить через точки 1 і 2, та віссю абсцис, а істинні теплоємності при t_1 і t_2 – як $\text{tg } \alpha_1$ і $\text{tg } \alpha_2$ між відповідними дотичними та віссю абсцис.

5.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра

5.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей

Визначимо геометричний образ теплоємності в T-S координатах. З математичного аналізу відомо, що піддотичною до кривої $y = f(x)$ в точці I є направлений відрізок ba (рис.5.6), абсолютна величина якого дорівнює відношенню значення функції до її першої похідної в цій точці:

$$|ba| = \left| \frac{y(x_1)}{y'(x_1)} \right| = \frac{y(x_1)}{y'(x_1)}$$

Це визначення прикладемо до T-s діаграми процесів $v = \text{const}$ і $p = \text{const}$ (рис.5.7).

З рис. 5.7 видно, що піддотична ba до кривої $T=f(S)_v$ для ізохорного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$|ba| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v} = \frac{T}{\text{tg } \alpha} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = C_v,$$

а піддотична df до кривої $T=f(S)_p$ для ізобарного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$|df| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p} = \frac{T}{\text{tg } \beta} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = C_p.$$

Таким чином, теплоємність процесу на T-S діаграмі графічно визначається абсолютною величиною піддотичної до лінії процесу. З'ясуємо взаємне розташування на T-S діаграмі ізохори та ізобари, які проходять через точки 2 або 1 відповідно (рис. 5.7):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{C_v} = \text{tg } \alpha; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = \text{tg } \beta;$$

Так як $C_p > C_v$, то $T/C_p < T/C_v$, тоді й $\text{tg } \beta < \text{tg } \alpha$, відповідно $\beta < \alpha$, (для $p = \text{const}$ і $v = \text{const}$ відповідно при решта рівних умовах). Звідси випливає, що на T-S діаграмі ізохора проходить більш стрімко, ніж ізобара.

Коли дотична до лінії процесу на T-S діаграмі утворює з віссю абсцис (ентропії) гострий кут, то теплоємність в даному процесі $C > 0$, а якщо тупий кут, то $C < 0$. Для ізотермічного процесу ($T = \text{const}$) $C_t \rightarrow \pm \infty$, тоді $\text{tg } \alpha = T/C_t \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 0 \dots^\circ$; для адіабатного процесу ($q = 0$) $C_s \rightarrow 0$, тоді $\text{tg } \alpha = T/C_s \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 90 \dots^\circ$.

Таким чином, кутовий коефіцієнт кривої процесу на T-S діаграмі визначається величиною теплоємності цього процесу: у даній точці крива процесу проходить тим стрімчащо, чим менша теплоємність.

5.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей

5.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу

1. Ізохорна та ізобарна теплоємності

Для ідеального газу $h=f(T)$, $u=f(T)$, $c=f(x, T, N)$, де N – атомність газу.

а) із першої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta q = du + pdv \quad (5.32)$$

для ізохорного процесу ($v = \text{const}$, $dv=0$) витікає, що

$$\delta q_v = du \quad (5.33)$$

і далі

$$\frac{\delta q_v}{dT} = c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Для ідеального газу

$$c_v = \frac{du}{dT} \quad (5.34)$$

Звідки ізохорна теплоємність c_v характеризує темп зростання внутрішньої енергії при підвищенні температури:

$$\delta q_v = c_v dT = du; \quad (5.35)$$

$$du = c_v dT; \quad (5.36)$$

б) із другої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta q = dh - vdp \quad (5.37)$$

для ізобарного процесу $p = \text{const}$ ($dp=0$) витікає, що

$$\delta q_p = dh$$

і далі

$$\frac{\delta q_p}{dT} = c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad (5.38)$$

Для ідеального газу

$$c_p = \frac{dh}{dT}$$

Звідки ізобарна теплоємність c_p характеризує темп зростання ентальпії при підвищенні температури:

$$\delta q_p = c_p dT = dh; \quad (5.39)$$

$$dh = c_p dT; \quad (5.40)$$

2. Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями

Розглянемо співвідношення (визначення ентальпії) для $m=1$ кг газу:

$$h = u + pv \quad (5.41)$$

$$dh = du + d(pv) \quad (5.42)$$

Продиференціюємо рівняння (5.42) за температурою:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT} \quad (5.43)$$

Для ідеального газу

$$\frac{dh}{dT} = c_p, \quad \frac{du}{dT} = c_v, \quad \text{а з рівняння Карно-Клапейрона } pv = RT \text{ (де } R \text{ – питома газова стала),}$$

$$\frac{d(pv)}{dT} = R,$$

тоді $c_p = c_v + R$, або

$$c_p - c_v = R. \quad (5.44)$$

Співвідношення (5.44) називається *рівнянням Майєра* (1842р.)

Рівняння (5.44) отримано для масових теплоємностей і $m=1$ кг. Для m кг газу (5.44) має вигляд:

$$mc_p - mc_v = mR \quad (5.45)$$

За допомогою аналізу розмірностей можна знайти форму запису рівняння Майєра (4.44):

а) для об'ємних теплоємностей, виходячи з того, що $c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right]$, $c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right]$, $R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right]$, то

$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}\right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}\right]$$

Розмірність $[\text{кг}/\text{м}^3]$ відповідає густині газу $\rho = 1/v$ (де $v = 1/\rho$ $[\text{м}^3/\text{кг}]$), тоді рівняння (5.44) необхідно помножити на ρ або $1/v$:

$$\rho \cdot c_p - \rho \cdot c_v = \rho R;$$

$$c \cdot c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}\right] = c_p' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}\right];$$

$$c \cdot c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}\right] = c_v' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}\right];$$

$R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right]$ – питома газова стала,

$c \cdot R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}\right]$, то

$$c_p' - c_v' = \rho R, \quad (5.46)$$

або

$$\frac{1}{v} c_p - \frac{1}{v} c_v = \frac{1}{v} R;$$

$$c_p - c_v = \frac{1}{v} R, \quad (5.47)$$

де c_p' , c_v' – об'ємні ізобарна та ізохорна теплоємності відповідно.

б) для мольних теплоємностей, виходячи з того, що

$$[\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}] \cdot [\text{кг}/\text{моль}] = [\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}].$$

Розмірність $[\text{кг}/\text{моль}]$ відповідає молярній масі μ , тоді рівняння (5.44) необхідно помножити на μ :

$$\mu c_p - \mu c_v = \mu R \quad (5.48)$$

$\mu c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right] = c_{\mu p} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right]$ – мольна ізобарна теплоємність;

$$\mu c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right] = c_{\mu v} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right]$$
 – мольна ізохорна теплоємність;

$\mu R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}\right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right] = R_{\mu} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right]$ – універсальна газова стала.

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = R_{\mu} \quad (5.48)$$

3. Сформулюємо фізичний зміст рівняння Майєра.

Для $p = \text{const}$, $n=1$ моль і $dT=1\text{К}$:

$C_{\mu p} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right]$ чисельно буде дорівнювати δQ_p [Дж]

$C_{\mu v} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right]$ чисельно буде дорівнювати δQ_v [Дж]

$$R_{\mu} = \frac{pdV_{\mu}}{dT} = \left[\frac{H \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{К}}\right] = \left[\frac{H \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right] \text{ чисельно дорівнює } \delta L_p \text{ [Дж].}$$

Врахуємо, що $C_{\mu v} = \frac{dU_{\mu}}{dT}$, а для 1 моля і

$dT=1\text{К}$ $C_{\mu v}$ чисельно буде дорівнювати dU , тоді $\delta Q_p = dU + \delta L_p$, тобто рівняння Майєра є частинним випадком першого начала термодинаміки для ізобарного процесу, 1 моля ідеального газу, при зміні його температури на 1К в цьому процесі.

4. Дамо відповідь на питання: чому для ідеального газу ізобарна теплоємність більша ізохорної? Виходячи з того, що рівняння Майєра

$$C_p - C_v = R$$

а) для ізобарного процесу $p = \text{const}$, $m=1$ кг і $dT=1\text{К}$ можна ізобарну теплоємність записати через теплоти і роботу:

$$C_p = \delta Q_p = dU + \delta L_p; \quad (5.49)$$

б) для $v = \text{const}$, $m=1$ кг і $dT=1\text{К}$

$$\delta L_v = pdV = 0,$$

то ізохорна теплоємність $C_v = \delta Q_v = dU$. (5.50)

З аналізу рівнянь (5.49) і (5.50) випливає висновок, що для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізобарному процесі необхідно підвести δQ_p тепла, яке витрачається на збільшення внутрішньої енергії dU (що відповідає $dT=1\text{К}$) і виконанню роботи розширення δL_p , а для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізохорному процесі необхідно підвести δQ_v тепла, яке витрачається лише на ту величину збільшення внутрішньої енергії (що відповідає $dT=1\text{К}$), при цьому термодинамічна робота не виконується, тому $\delta Q_p > \delta Q_v$, звідки $C_p > C_v$.

5. Коефіцієнт Пуассона та співвідношення між термічними параметрами термодинамічного стану. Співвідношення

$k = \frac{C_p}{C_v}$ отримало назву коефіцієнта Пуассона. Так

як $dU = C_v dT$, $dH = C_p dT$, то $k = \frac{dH}{dU}$.

У теорії ідеальних газів для оборотного адіабатного процесу цей коефіцієнт є показником ізоентропії – показником оборотної адіабати

$$pV^k = \text{const}. \quad (5.51)$$

Для оборотного адиабатного процесу ідеального газу справедливі співвідношення між термічними параметрами p, V, T :

а) $p_1 V_1^{\kappa} = \text{const}; p_2 V_2^{\kappa} = \text{const};$
 $p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa} = \text{const}$, звідки

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa}; \quad (5.52)$$

б) для ідеального газу з рівняння $C_p - C_v = R$ витікає:

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \kappa - 1. \quad (5.53)$$

Так як $C_p > C_v$, то $\kappa > 1$:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}; \quad (5.54)$$

З рівняння (5.54), в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише C_v , яка збільшується із зростанням температури, випливає, що значення κ зменшується із зростанням температури.

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1}{1 - \frac{R}{C_p}}. \quad (5.55)$$

З (5.54), (5.55) випливає, що

$$C_v = \frac{R}{\kappa - 1}; \quad (5.56)$$

$$C_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R. \quad (5.57)$$

в) з рівняння першої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу:

$$\delta Q = dU + pdV = C_v dT + \frac{VpdV}{V} = C_v dT + RT \frac{dV}{V}. \quad (5.58)$$

Для адиабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (5.58) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0. \quad (5.59)$$

Після інтегрування рівняння (5.59) при умові, що $C_v = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}; \quad (5.60)$$

Отримаємо

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (5.61)$$

$$\text{З (5.56)} \frac{R}{C_v} = \kappa - 1, \text{ то } \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}, \quad (5.62)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}. \quad (5.63)$$

г) З рівняння другої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу:

$$\delta Q = dH - Vdp = C_p dT - \frac{pVdp}{p} = C_p dT - RT \frac{dp}{p}. \quad (5.64)$$

Для адиабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (4.64) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} - \frac{R}{C_p} \frac{dp}{p} = 0. \quad (5.65)$$

Після інтегрування рівняння (4.65) при умові, що $C_p = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_p} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad (5.66)$$

$$\text{Отримаємо: } \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (5.67)$$

$$\text{З (4.57)} \frac{R}{C_p} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

$$\text{то } \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (5.68)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (5.69)$$

6. Рівняння Лежандра. Термодинамічна та ефективна робота

Виходячи із рівнянь першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU + pdV; \quad (5.70)$$

$$\delta Q = dH - Vdp, \quad (5.71)$$

для адиабатного процесу $\delta Q = 0$ запишемо:

$$dU = -pdV; \quad (5.72)$$

$$dH = Vdp. \quad (5.73)$$

$$\text{Так як } C_v = \frac{dU}{dT}; C_p = \frac{dH}{dT}, \quad (5.74)$$

то

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{dH}{dU} = -\frac{Vdp}{pdV}. \quad (5.75)$$

$$\text{З рівняння (5.75) отримаємо рівняння } \kappa pdV + Vdp = 0. \quad (5.76)$$

Відомо, що

$$d(pV) = pdV + Vdp. \quad (5.77)$$

З (5.77) витікає

$$Vdp = d(pV) - pdV. \quad (5.78)$$

Внесемо (5.78) в (5.76), отримаємо:

$$\kappa pdV + d(pV) - pdV = 0; \quad (5.79)$$

$$d(pV) + pdV(\kappa - 1) = 0; \quad (5.80)$$

$$pdV = -\frac{d(pV)}{\kappa - 1} \Rightarrow \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d(pV)}{1 - \kappa}. \quad (5.81)$$

Термодинамічна робота в кінцевому процесі:

$$L_{X,1 \rightarrow 2} = \frac{1}{1 - \kappa} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (5.82)$$

Рівняння (5.77) запишемо так:

$$pdV = d(pV) - Vdp. \quad (5.83)$$

Внесемо (5.83) в (5.76):

$$\kappa [d(pV) - Vdp] + Vdp = 0; \quad (5.84)$$

$$\kappa d(pV) - (\kappa - 1)Vdp = 0; \quad (5.85)$$

$$Vdp = \frac{\kappa}{\kappa - 1} d(pV) \Rightarrow$$

$$-\int_{p_1}^{p_2} Vdp = -\frac{\kappa}{\kappa - 1} \int_{p_1}^{p_2} d(pV).$$

Робота переміщення (ефективна робота) в кінцевому процесі:

$$L_{n,1 \rightarrow 2} = L_{ef,1 \rightarrow 2} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (5.86)$$

Ці та інші співвідношення між термічними параметрами стану в адиабатичному процесі справедливі для ідеального газу і сталій теплоємності $C(T) = \text{const}$. При цьому приймається, що показник адиабати κ не залежить від температури.

Якщо теплоємності C_p і C_v (тоді і показник адиабати) залежать від температури, то наведені співвідношення вимагають уточнення.

Нехай відомі залежності істинної теплоємності газу від температури:

$$C_v = b_{0v} + b_1 T; \quad (5.87)$$

$$C_p = b_{0p} + b_1 T. \quad (5.88)$$

І нехай при цьому

$$\frac{b_{0p}}{b_{0v}} = \kappa' - 1. \quad (5.89)$$

коefficient, який залежить від температури;

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa'(T) = \frac{b_{0p} + b_1 T}{b_{0v} + b_1 T} - \text{коefficient адиабати};$$

$$R = b_{0p} - b_{0v} = b_{0v}(\kappa' - 1). \quad (5.91)$$

Звідки

$$\frac{R}{C_v} = \frac{b_{0v}(\kappa' - 1)}{b_{0v} + b_1 T} = \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}} T}. \quad (5.92)$$

У рівняння адиабати (5.59) підставимо вираз (5.92), отримаємо:

$$\frac{dT}{T} + \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}} T} \frac{dV}{V} = 0; \quad (5.93)$$

$$\frac{dT}{T} \left(1 + \frac{b_1}{b_{0v}} T\right) + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0.$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{b_1}{b_{0v}} dT + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0. \quad (5.94)$$

Після інтегрування отримаємо вираз:

$$\ln T + \frac{b_1}{b_{0v}} T + (\kappa' - 1) \ln V = \text{const}'; \quad (5.95)$$

$$\ln T + \ln \exp\left(\frac{b_1}{b_{0v}} T\right) + \ln V^{\kappa' - 1} = \text{const}'; \quad (5.96)$$

$$\ln(T \cdot \exp\left(\frac{b_1}{b_{0v}} T\right) \cdot V^{\kappa' - 1}) = \ln \text{const}'; \quad (5.97)$$

$$T \cdot V^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left(\frac{b_1 T}{b_{0v}}\right) = \text{const}. \quad (5.98)$$

Звідки

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left[\frac{b_1}{b_{0v}} (T_2 - T_1)\right]. \quad (5.99)$$

Так як $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$, то з рівняння (5.98)

отримаємо

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa'} \exp\left[\frac{b_1}{b_{0v} R} (p_2 V_2 - p_1 V_1)\right]. \quad (5.100)$$

5.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу

Для неідеального газу

$$u = f(T, v); \quad (5.101)$$

$$h = \phi(T, p); \quad (5.102)$$

$$C = \psi(x, T, N, p, v, \text{ властивостей газу}). \quad (5.103)$$

Для даного процесу x і даного газу (N):

$$c = c_{\kappa}(\Delta T) + c_n(\Delta V \text{ або } \Delta p), \quad (5.104)$$

де c_{κ} – кінетична частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною температури (частина теплоємності, що відноситься до ідеального газу);

c_n – потенціальна частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною об'єму або тиску.

1. Повний диференціал внутрішньої енергії:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (5.105)$$

Перша форма запису першого начала термодинаміки:

$$dq_x = du + pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + pdv. \quad (5.106)$$

Теплоємність в процесі:

$$c_x = \frac{dq_x}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{pdv}{dT}. \quad (5.107)$$

При $v = \text{const}$ рівняння (5.107) набуде вигляду:

$$c_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v. \quad (5.108)$$

При $p = \text{const}$ рівняння (5.107) набуде вигляду:

$$c_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{pdv}{dT}. \quad (5.109)$$

Виходячи з того, що

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v, \text{ а при } p = \text{const } R = \frac{pdv}{dT}, \quad (5.110)$$

вираз (5.109) набуде вигляду рівняння Майєра для неідеального газу:

$$C_p - C_v = R + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT}, \quad (5.111)$$

де останній член є потенціальна частина внутрішньої енергії неідеального газу. Фактично отримано **нерівність Майєра** для неідеального газу:

$$C_p - C_v > R. \quad (5.112)$$

2. Повний диференціал ентальпії:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp. \quad (5.113)$$

Цікаво, що з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - vdp, \quad (5.114)$$

витакає

$$dq_x = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp - vdp. \quad (5.115)$$

Теплоємність в термодинамічному процесі:

$$C_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (5.116)$$

При $p = \text{const}$ рівняння (5.116) набуває вигляду:

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p. \quad (5.117)$$

При $v = \text{const}$ рівняння (5.116) набуває вигляду:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (5.118)$$

Виходячи з того, що

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = C_p, \quad (5.119)$$

вираз (5.118) набуде вигляду

$$C_v = C_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (5.120)$$

3. Якщо $p = \text{const}$, $m = 1 \text{ кг}$, $dT = 1 \text{ К}$, то рівняння (5.111) еквівалентне:

$$\delta Q_p = dU(\Delta T) + dU(\Delta V \text{ чи } \Delta p) + \delta L(\Delta V) + \delta L', \quad (5.121)$$

де δL – термодинамічна робота, яка пов'язана зі зміною об'єму;

δL^* – робота, пов'язана з подоланням опору необоротних процесів – внутрішнього і зовнішнього тертя, завихрювання, дифузії, розпаду асоціатів, розриву міжмолекулярних зв'язків, фазових перетворень, хемічних реакцій тощо.

Те ж саме для $V = \text{const}$, $m = 1 \text{ кг}$, $dT = 1 \text{ К}$:

$$\delta Q_v = dU(\Delta T). \quad (5.122)$$

Порівняння рівнянь (5.121) і (5.122) приводить до висновків, що для неідеальних газів $\delta Q_p \gg \delta Q_v$, то і $C_p \gg C_v$.

4. Для неідеального газу, що підпорядковується рівнянню Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V}\right)(V - b) = RT; \quad (5.123)$$

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - b}; \quad (5.124)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u = -\frac{a}{C_v V^2} < 0. \quad (5.125)$$

5. Для фотонного газу $C_v = 4aT^3V$.

5.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу

Із співвідношенням $\frac{C_p}{C_v}$ пов'язане співвідношення $\frac{K_S}{K_T}$, де коефіцієнт адиабатної стискуваності:

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \quad (5.126)$$

а коефіцієнт ізотермної стискуваності:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (5.127)$$

Так як $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0$; $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$, то $K_S, K_T > 0$. (5.128)

У рівняння адиабати

$$dT + \frac{\kappa - 1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} dV = 0 \quad (5.129)$$

підставимо вираз

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (5.130)$$

отримаємо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + (\kappa - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0, \quad (5.131)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0. \quad (5.132)$$

Продиференціюємо рівняння (5.132) за dV при $S = \text{const}$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0. \quad (5.133)$$

$$\text{Звідки} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{\kappa} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (5.134)$$

За допомогою рівняння

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (5.135)$$

запишемо для змінних $x = V$, $y = p$, $z = T$ добуток частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1. \quad (5.136)$$

Представимо (5.136) у вигляді:

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.137)$$

і підставимо вираз (5.137) в рівняння (5.134), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (5.138)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\kappa}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\kappa} \quad (5.139)$$

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\kappa}. \quad (5.140)$$

Враховуючи рівняння (5.126) і (5.127), отримаємо:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{1}{\kappa}. \quad (5.141)$$

Звідки

$$K_S = \frac{1}{\kappa} K_T = \frac{C_v}{C_p} K_T. \quad (5.142)$$

5.4. Теплоємність під час оборотного політропного процесу ідеального газу

$$\delta q = du + dl \quad (5.143)$$

для політропного кінцевого процесу 1→2 викає (після інтегрування):

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + l_{n,1 \rightarrow 2}. \quad (5.144)$$

Відомо, що $du = c_v dT$, або в інтегральній формі (при $c_v = \text{const}$)

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1), \quad (5.145)$$

то робота в політропному процесі

$$l_{n,1 \rightarrow 2} = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (5.146)$$

Тоді (5.144) перетвориться у вираз:

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = c_v (T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \left(\frac{R}{n-1} - c_v\right) (T_1 - T_2). \quad (5.147)$$

де n – показник політропи. Коли $n(T) = \text{const}$ (випадок сталої C_n) і можливість інтегрування рівняння $pv^n = \text{const}$.

Враховуємо в (5.147) такі співвідношення:

$$C_p - C_v = R; \quad k = \frac{C_p}{C_v} \text{ – показник ізентропи}$$

(оборотної адиабати), коли $K(T) = \text{const}$ (випадок C_v сталої теплоємності) і можливістю інтегрування рівняння $pv^k = \text{const}$.

Тоді

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = C_v \left(\frac{C_p - n}{n-1}\right) (T_1 - T_2) = C_v \left(\frac{n-k}{n-1}\right) (T_2 - T_1). \quad (5.148)$$

Із визначення теплоємності $C_n = \frac{\delta q_n}{dT}$ маємо:

$$C_n = \frac{q_{n,1 \rightarrow 2}}{T_2 - T_1} = \frac{C_v \left(\frac{n-k}{n-1}\right) (T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)} = C_v \left(\frac{n-k}{n-1}\right), \quad (5.149)$$

$$C_n = C_v \frac{n-k}{n-1}, \quad (5.150)$$

де n – показник політропи $pv^n = \text{const}$;

k – показник адиабати $pv^k = \text{const}$.

Як видно з (5.150) величина теплоємності ідеального газу, залежить від показників політропи ($-\infty < n < \infty$) та адиабати для даного газу і заданого інтервалу температур.

Проаналізуємо отримане співвідношення (5.150) для обчислення політропної теплоємності ідеального газу:

1) для групи політропних процесів розширення рівняння (5.150) представимо у вигляді:

$$C_n = C_v \frac{1 - \frac{k}{n}}{1 - \frac{1}{n}}, \quad (5.151)$$

а) при $n \rightarrow \pm\infty$, $\frac{k}{n} \rightarrow 0$, $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, тоді

$$C_n = C_v. \quad (5.152)$$

З рівняння $pv^n = \text{const}$, після перетворення

$\sqrt[n]{pv^n} = \sqrt[n]{\text{const}}$, отримаємо

$p^n v = \text{const}'$; при $n \rightarrow \pm\infty$, $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, $p^0 = 1$, маємо

ізохору $v = \text{const}'$.

$$3 \quad pv = RT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v} = \text{const}, \quad \frac{P}{T} = \text{const}. \quad (5.153)$$

Для політропного процесу з показником $n \rightarrow \pm\infty$ політропна теплоємність дорівнює ізохорній ($C_n = C_v$);

б) при $n < 0$, $C_v < C_n < C_p$;

в) з рівняння (5.150) при $n = 0$, $C_n = C_v \cdot k$, а

коефіцієнт Пуассона $k = \frac{C_p}{C_v}$, то

$$C_n = C_p. \quad (5.154)$$

З рівняння $pv^n = \text{const}$, $v^0 = 1$, $p = \text{const}$, $\frac{v}{T} = \text{const}$.

Для політропного процесу з показником політропи $n = 0$ політропна теплоємність дорівнює ізобарній ($C_n = C_p$);

г) при $0 < n < 1$, $C_n > C_p$; (5.155)

г) при $n < 1$, $C_n > C_v$ (5.156)

(I група політропних процесів розширення зображена на рис.5.8);

д) при $n = 1$ знаменник рівняння (5.150) ($n - 1$) = 0,

то $C_n = C_T \rightarrow \pm\infty$, $pv^1 = pv = \text{const}$, $T = \text{const}$. (5.157)

Для політропного процесу з показником політропи $n = 1$ політропна теплоємність є ізотермна;

е) при $1 < n < k$, $C_n < 0$ (II група політропних процесів розширення); у цих процесах розширення газ виконує роботу, яка перевищує ту кількість тепла, що підводиться до газу в процесі розширення. Решту енергії на виконання роботи витрачається за рахунок частини внутрішньої енергії, що веде до зниження температури газу. Тобто є випадок, коли тепло до системи підводиться, але температура системи зменшується:

$$C_n = \frac{\delta q_n}{dT} > 0, \text{ то } C_n < 0. \quad (5.158)$$

е) при $n = k$, $C_n = C_s = 0$. (5.159)

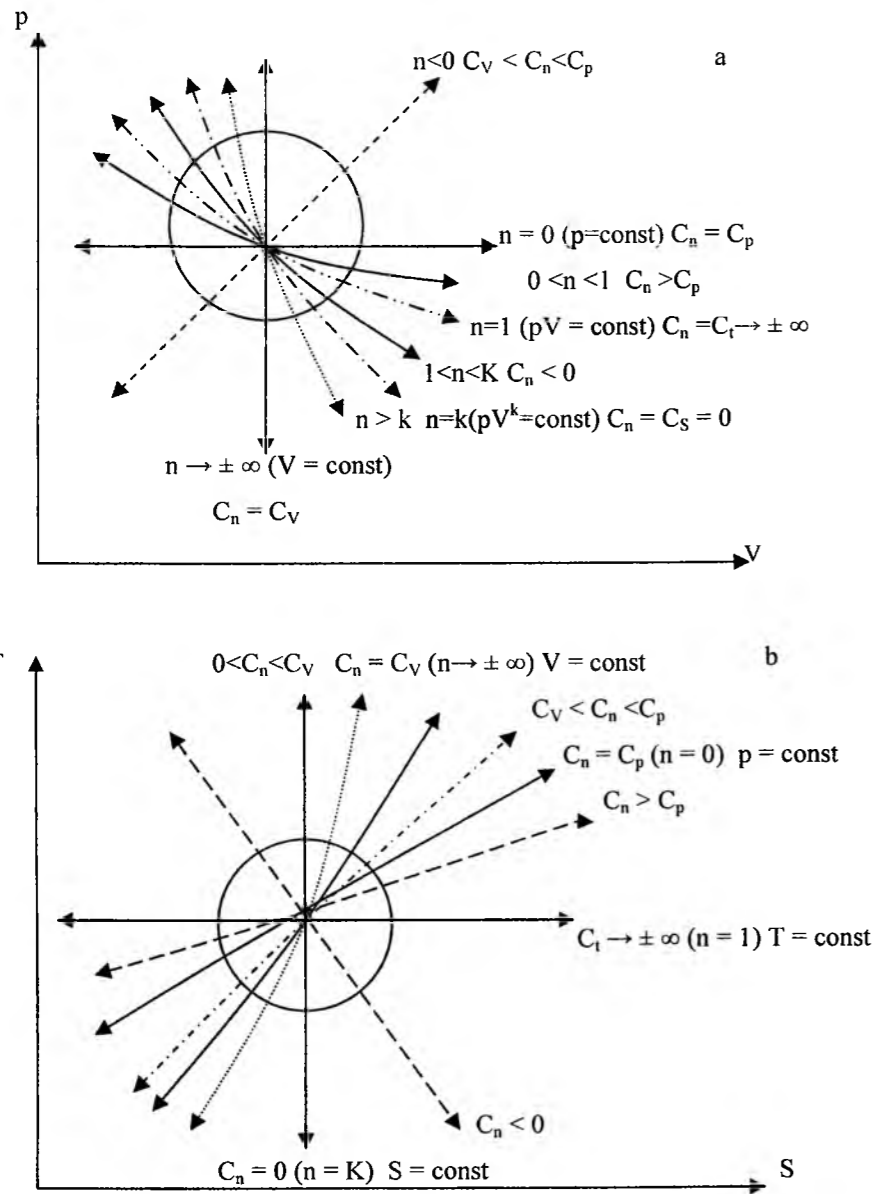


Рис. 5.8. Політропні процеси, які зображені в p-v (а) і T-s (б) координатах.

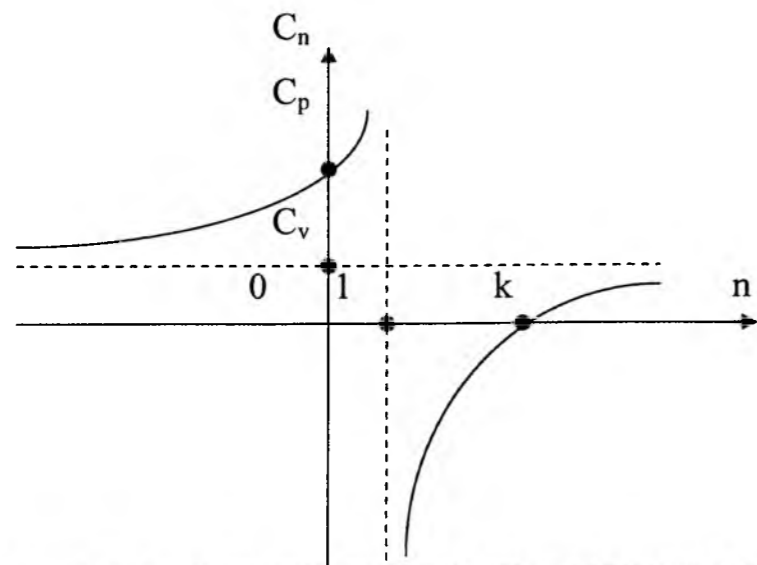


Рис. 5.9. Залежність теплоємності політропного процесу від величини показника політропи.

$pv^n = pv^k = const$ – це рівняння адиабати, то для політропного процесу з показником політропи $n = k$ політропна теплоємність дорівнює оборотній адиабатній (ізоентропній) теплоємності;

$$\text{ж) при } n > k, 0 < C_n < C_v \quad (5.160)$$

(III група політропних процесів розширення);

$$\text{з) далі } n \rightarrow \pm\infty, C_n = C_v \text{ і т.і.} \quad (5.161)$$

Далі попередній зміст повторюється для груп політропних процесів стискування (рис.5.8).

Залежність теплоємності політропного процесу C_n від величини показника політропи n зображена на рис.5.9.

$$\text{Тут } -\infty < n < 1, C_n \geq 0;$$

$$k < n < \infty; \quad (5.162)$$

$$1 < n < k, C_n \leq 0.$$

5.5. Диференціальні рівняння теплоємності

Виходячи з другого начала термодинаміки та визначення теплоємності

$$\delta Q_x = TdS; C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} \quad (5.163)$$

запишемо, що

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (5.164)$$

Різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями суттєва

$$\text{для ідеального газу } c_p - c_v = R$$

$$\text{для реального газу } c_p - c_v > R$$

1. Для ізобарної теплоємності ($p = const$)

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.165)$$

Разом з тим з першого і другого начал термодинаміки та визначення ентальпії

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (5.166)$$

$$H = U + pV; \quad dH = (dU + pdV) + Vdp, \quad (5.167)$$

отримаємо

$$dH = TdS + Vdp; \quad (5.168)$$

для $p = const$

$$dH = TdS = \delta Q_p; \quad (5.169)$$

Звідки

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.170)$$

2. Для ізохорної теплоємності ($V = const$)

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (5.171)$$

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (5.172)$$

для $V = const$

$$TdS = dU = \delta Q_v; \quad (5.173)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (5.174)$$

3. Диференціюючи рівняння $H = U + pV$ по температурі при $p = const$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.175)$$

4. З математичного аналізу відомо, що повний диференціал функції кількох незалежних змінних $z = f(x, y, w, \dots)$:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{y,w,\dots} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{x,w,\dots} dy + \left(\frac{\partial z}{\partial w} \right)_{x,y,\dots} dw + \dots \quad (5.176)$$

Частіше в хемічній термодинаміці розглядають функції двох незалежних змінних $z = f(x, y)$, то їх повний диференціал становить:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (5.177)$$

Для випадку, коли $z = const$, $dz = 0$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0 \quad (5.178)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0 \quad (5.179)$$

або

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1 \quad (5.180)$$

Тут, вираз (5.180) отримано для $z = f(x, y)$, аналогічно можна отримати вирази і для $x = \varphi(y, z)$, і для $y = \psi(x, z)$.

Так,

а) для величин $z=p$, $x=v$, $y=T$ ($p = f(v, T)$) рівняння (5.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1; \quad (5.181)$$

б) для величин $z=p$, $x=S$, $y=T$ ($p = \varphi(S, T)$) рівняння (5.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -1; \quad (5.182)$$

в) для величин $z=H$, $x=T$, $y=U$ ($H = \psi(T, U)$) рівняння (5.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_U = -1 \text{ і таке решта.} \quad (5.183)$$

Диференціюючи (5.177) за x при умові сталого певного параметру стану ξ , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_\xi; \quad (5.184)$$

5. Повернемося до рівняння (5.175), щоб, використовуючи (5.184), перейти від $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, враховуючи, що $z=U$, $x=T$, $y=V$, $\xi=p$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.185)$$

З рівняння

$$dU = \delta Q - pdV \text{ і далі} \quad (5.186)$$

$$dU = TdS - pdV, \quad (5.187)$$

диференціюючи рівняння (5.187) за V , отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (5.188)$$

і, підставляючи з рівняння Максвелла

$$\text{вираз (5.62)} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.189)$$

в рівняння (5.188), отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.190)$$

і, підставляючи (5.190) в (5.185) і враховуючи вираз (5.174), знаходимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.191)$$

Підставляючи (5.191) в (5.175) і враховуючи вираз (5.170), отримуємо $c = f(p, V)$:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.192)$$

За допомогою рівняння (4.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.193)$$

рівняння (5.193) підставимо в (5.192), тоді отримаємо:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.194)$$

За допомогою (5.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.195)$$

рівняння (5.195) підставимо в (5.192), тоді отримаємо:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.196)$$

6. Рівняння

$$C_P = \frac{\partial Q_P}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (5.197)$$

перетворимо таким чином

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.198)$$

У (5.198) внесемо рівняння Максвелла (5.51)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad \text{у вигляді}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \quad (5.199)$$

отримаємо

$$C_P = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.200)$$

7. Рівняння

$$C_V = \frac{\partial Q_V}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.201)$$

перетворимо таким чином

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.202)$$

У (5.202) внесемо рівняння Максвелла (5.55)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \quad \text{у вигляді}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \quad \text{тоді} \quad (5.203)$$

отримаємо:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.204)$$

8. Отримаємо співвідношення $\frac{C_P}{C_V}$,

використовуючи рівняння (5.200) і (5.204):

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad (5.205)$$

Так як $\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S = 1$, використовуючи рівняння (5.181)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (5.206)$$

у вигляді

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.207)$$

отримаємо (5.205) в такому вигляді

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.208)$$

З рівняння (5.208) випливає, що коефіцієнт адиабати k та співвідношення ізобарної та ізохорної теплоємностей дорівнює співвідношенню ізотермного (5.127) та адиабатного (5.126) коефіцієнтів стисання:

$$k = k = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{-1 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-1 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{K_T}{K_S} \quad (5.209)$$

що співпадає з (5.141).

5.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму

1. Залежність C_P від p . $\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T$ при $T = \text{const}$,

знаходимо так.
Рівняння (5.73)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.210)$$

продиференціюємо за температурою при $p = \text{const}$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (5.211)$$

Відомо, що порядок диференціювання не впливає на обчислення змішаної похідної

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \right]_T \quad (5.212)$$

Враховуючи, що $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$,

можемо записати для неідеального газу

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (5.213)$$

Для ідеального газу, що підпорядковано рівнянню Карно-Клапейрона

$$pV = RT, \quad \text{перша похідна при } p = \text{const} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{p} = \text{const}, \quad \text{то друга похідна} \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0,$$

тому з рівняння (5.213) витікає, що

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (5.214)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

2. Залежність C_P від V . $\left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T$ при $T = \text{const}$,

знаходимо з рівняння (5.213) так:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.215)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.216)$$

Для ідеального газу, так як $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{p} = \text{const}$,

а $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0$, то рівняння (5.216) перетвориться у:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (5.217)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

3. Залежність C_V від V . $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ при

$T = \text{const}$, знаходимо так.

Рівняння (5.66)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.218)$$

продиференціюємо за температурою при $V = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (5.219)$$

і далі

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]_T \quad (5.220)$$

враховуючи, що $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, можемо записати для неідеального газу:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (5.221)$$

Для ідеального газу:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0, \quad (5.222)$$

$$\text{тому} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (5.223)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

4. Залежність C_V від p . $\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T$ при $T = \text{const}$,

знаходимо з рівняння (5.221) так:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.224)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.225)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.226)$$

Для ідеального газу, так як $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}$, а

$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$, то рівняння (5.226) перетвориться у:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (5.227)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

5.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії

1. Якщо $S = S(T, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.228)$$

З рівняння

$$\delta Q_V = C_V dT = T dS_V \quad (5.229)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (5.228)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (5.230)$$

Рівняння (5.230) характеризує зміну ентропії при ізохорній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (5.228) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ використаємо

співвідношення (5.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (5.231)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (5.232)$$

Враховуючи, що $dU=TdS-pdV$, за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (5.233)$$

Вираз (5.233) підставимо у (5.232), дістанемо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (5.234)$$

Рівняння (5.234) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів p, v, T .

Підставимо у рівняння (5.228) вирази (5.230) і (5.234), отримаємо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad (5.235)$$

що відбиває залежність $S=S(T, V)$.

2. Якщо $S=S(T, p)$, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (5.236)$$

З рівняння

$$\delta Q_p = C_p dT = T dS_p \quad (5.237)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (5.236)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (5.238)$$

Рівняння (5.238) характеризує зміну ентропії при ізобарній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену

рівняння (5.236) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ використаємо

співвідношення (5.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1. \quad (5.239)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (5.240)$$

Враховуючи, що $dH=TdS+Vdp$, за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (5.241)$$

Вираз (5.241) підставимо у (5.240), одержимо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.242)$$

Рівняння (5.242) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів p, v, T .

Підставимо у рівняння (5.236) вирази (5.238) і (5.242), отримаємо

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \quad (5.243)$$

що відбиває залежність $S=S(T, p)$.

3. Якщо $S=S(p, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV. \quad (5.244)$$

Виходячи з визначення ентропії:

$$dS = \frac{\delta Q_X}{T} = \frac{C_X dT}{T},$$

$$dS_V = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{C_V dT}{T},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V; \quad (5.245)$$

Аналогічно

$$dS_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p dT}{T},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p; \quad (5.246)$$

Після підстановки (4.245) і (4.246) в (4.244), отримаємо:

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (5.247)$$

що відбиває залежність $S=S(p, V)$.
(далі буде)

Використані джерела інформації

1. Агафонова Е.И., Карпенко П.Г., Рябина Л.В. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1985. – 167с.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И.Г. Абидора; под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. – М.: Мир, 1979. – 568с.: ил. (307 рис.). – Табл. 39. – Библиогр.: в конце гл. (всего 1741 назв.). – Упражнения: в конце гл. – Предмет. указ.: с. 553-564.
3. Аюпян А.А. Химическая термодинамика: Учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1963. – 527 с.: ил. (164 рис.). – Предмет. указ.: с. 523-527.
4. Андреев А.Ф. Температура // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.416.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 520 с.: ил. (113 рис.). – Табл. 46. – Библиогр.: с. 511-512 (66 назв.). – Предмет. указ.: с. 513-518.

6. Афонский С.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Совет. наука, 1954. – 268с.
7. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.: ил. (рис. 347). – Табл. 13. – Библиогр.: с. 448-458 (481 назв.). – Прилож.: с. 459-463 (табл. IV). – Имен. указ.: с. 464-468. – Предмет указ.: с. 468-472.
8. Ахметов Б.В., Новиченко Ю.П., Чапурин В.И. Физическая и коллоидная химия. – Л.: Химия, 1986. – 320с.: ил. (101 рис.). – Табл. 5. – Библиогр.: с. 305 (18 назв.). – Упраж. после гл. – Предмет. указ.: с. 307-315.
9. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Высш. шк., 1988.
10. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высш. шк., 1976. – 447с.
11. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Физматгиз, 1991.
12. Балезин С.А., Парфенов Г.С. Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1964. – 456с.
13. Баталин Г.И. Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. пособие. – К.: Изд-во КДУ, 1960. – 548 с.: ил. (133 рис.). – Табл. 51. – Прилож.: с. 471-539 (15 табл.). – Ответы: с. 540-546.
14. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1981. – 128с.
15. Біофізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, Л.П. Яворська, Д.Д. Луцевич та ін. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 600с.: ил. (162 рис.). – Табл. 35. – Контр. Запит. і задачі в кінці гл. – Бібліогр.: с. 598-599 (29 назв.). – Предм. Показчик: с. 590-597. – Авт. Показчик законів. – с. 576-589. – ISBN 978-966-382-024-8.
16. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпін: Перун, 2005. – 544 с. – ISBN 966-569-132-5.
17. Болдырев А.И. Демонстрационные опыты по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1976. – 256 с.: ил. (72 рис.).
18. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1974. – 504с.: ил. (210 рис.). – Табл. 94. – Библиогр.: с. 495-496 (54 назв.). – Предмет. указ.: с. 497-500.
19. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983. – 408с.
20. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: , 1986.
21. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Пер. с англ. В.Б. Охотникова, А.П. Чупахина; под ред. В.В. Болдырева. – М.: Мир, 1983. – 360 с.: ил. (22 рис.). – Табл. 17. – Выводы: с. 313-318. – Библиогр.: с. 319-349 (1294 назв.). – Предмет. указ.: с. 350-354.
22. Булатов Н.К., Лундин Л.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М.: Химия, 1984. – 336с.
23. Булгакова Т.И. Реакции в твердых фазах. – М.: Изд-во Москов. ун-та, 1972. – 55 с.: ил. (30 рис.). – Табл. 6. – Библиогр.: с. 51 (7 назв.).
24. Бурдун Г.Д. Джоуль, единица энергии и работы // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.
25. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: 1982.
26. Галингер И.С., Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1972. – 304с.
27. Галингер В.С., Хоцяновский О.И. Лекционные опыты и демонстрационные материалы по физической и коллоидной химии. – К.: Киев. Ун-т, 1965. – 116 с.: ил. (37 рис.). – Табл. 12. – Библиогр.: с. 112 (29 назв.).
28. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія. – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
29. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1966. – 276 с.: ил.
30. Гамеева О.С. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1977. – 328с.
31. Гетман Ф., Даниельс Ф. Основы физической химии: Учеб. пособие / Пер с англ. «Outlines of theoretical chemistry» Б.Веселовского, Л.Ченцовой, Л.Шварцмана, Л.Шамовского; под ред. А.Капустинского. – М.-Л.: Госнаучтеххимиздат, 1941. – 628 с.: ил. (170 рис.). – Табл. 82. – Х. Коллоиды: с. 188-224. – Библиогр.: после гл. (132 назв.). – Задачи: после гл. – Прилож.: с. 593-617 (Физ. и мат. формулы). – Имен. Указ.: с. 616-620. – Предмет указ.: с. 620-627. – Символы, сокращ.: с. 627.
32. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584с.
33. Гинодман Л.М. Криометрия // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1979. – Т. 11. – 544 с.: ил. (10 л.). – с. 543-544.
34. Глазгов В.М. Основы физической химии. – М.: Высш. шк., 1981. – 456с.
35. Глазгов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. – 560с.

36. Глінка М.Л. Загальна хімія / Пер. з рос. М.М. Матійка. – 5-те вид. – К.: Вища шк., 1982. – 608 с.: іл. (173 рис.). – Табл. 40. – Бібліогр.: с. 592 (30 назв.). – Імен. покажчик: с. 593-594. – Предмет покажчик: с. 594-608.
37. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: Учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1988. – 384 с.: ил. 89 рис., 6 табл. – Вопросы для повтор.: в конце гл. – Заключ.: с. 364-365. – Библиогр.: с. 366 (14 назв.). – Прилож.: с. 367- (2 табл.). – Предмет. указ. 368-378. – ISBN 5-06-001332-4.
38. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв.). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
39. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 335 с.
40. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 264с.
41. Гречанюк В.І. Фізична хімія і хімія силікатів: Підручник. – К.: Кондор, 2006. – 434 с.: іл. (123 рис.). – Табл. 17. – Бібліогр.: с. 423-424 (37 назв.). – Предмет. покажчик: с. 425-431. – ISBN 966-8251-90-3.
42. Гурский И.П. Элементарная физика с примерами решения задач: Учеб. пособие. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1976. – 464 с.: ил. (443 рис.).
43. Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д. Фізична та колоїдна хімія. Міжнародні фізико-хімічні одиниці та величини: Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Факел, 2000. – 212с.
44. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М., 1983.
45. Даниэльс Ф, Олберти Р. Физическая химия / Пер с англ. «Physical chemistry» под ред. К.В. Топчиевой. – М.: Мир, 1978. – 647 с.: ил. (168 рис.). Табл. 68. – Библиогр.: в конце гл. – Прилож.: с. 626-630. – Предмет. указ.: с. 631-638.
46. Дельман Б. Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. Н.М.Бажина, Э.Г.Малыгина, В.М.Бердникова; под ред. В.В.Болдырева. – М.: Мир, 1972. – 556 с.: ил. (229 рис.). – Табл. 39. – Выводы: после гл. – Библиогр.: после гл. (363 назв.). – Прилож.: с. 459-521. – Список обозн.: с. 534-545.
47. Денисов Э.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1978. – 368 с.: ил. (31 рис.). – Табл. 88. – Приложение: с. 323-345. – Библиогр.: с. 346-357 (310 назв.). – Предмет. указ.: с. 358-362.
48. Денисов Э.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М., 1988.
49. Денисов Э.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: 2000.
50. Джоуль Джеймс Прескотт // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.
51. Джоуля-Ленца закон // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.
52. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1978. – 296с.
53. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 487с.
54. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 384с.
55. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1974. – 324с.
56. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие. – Изд. 2-е, доп. – М.: Высш. шк., 1976. – 376 с.: ил. (105 рис.). – Табл. 45. – Библиогр.: с. 371 (30 назв.).
57. Ерлыкина М.Е. Равновесие химическое // БСЭ. – Т.21. – 1975. – С.326.
58. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Краткий курс физической химии. – М.: Металлургия, 1979. – 368с.
59. Жуховецкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 544 с.: ил. (127 рис.). – Табл. 18. – Библиогр.: с. 540-541 (39 назв.). – Указ. Определений: с. 542-543.
60. Задачи по физической химии: Учеб. пособие / В.В. Яремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Экзамен, 2003. – 319 с.: ил. (29 рис.). – Табл. 78. – Приложения: с. 260-272 (20 табл.); с. 273-280 (мат. минимум); с. 281-290 (Основные физ.-мат. форм.). – Ответы к задач.: с. 291-315. – Библиогр.: с. 316-318 (49 назв.). – ISBN 5-94692-155-Х.
61. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции: Учеб. пособие. – М.: Химия, 1990. – 352 с.: ил. (108 рис.). – Табл. 79. – Библиогр.: с. 8 (4 назв.). – ISBN 5-72-45-0193-7.
62. Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: Учеб. пособ. – М.: Просвещение, 1978. – 175 с.: ил. (128 рис.). – Табл. 29. – Библиогр.: с. 173 (17 назв.). – Приложения: с. 168-169 (3 табл.). – Ответы к задач.: с. 170-172. – Кол. Химия: с. 146-167.
63. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия: Учебник. – М.: Химия, 2000. – 320с.: ил. (78 рис.). – Табл. 7. – Словарь-указатель основных терминов: с. 307-316. – Библиогр.: с. 317 (11 назв.). – ISBN 5-7245-1090-1.
64. Зубарев Д.Н. Равновесие термодинамическое // БСЭ. – Т.21. – 1975. – С.325 – 326.
65. Зубарев Д.Н. Термодинамика неравновесных процессов // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.482 – 483.
66. Зубарев Д.Н. Энтальпия // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1978. – Т. 30. – с. 199.
67. Зубарев Д.Н., Карапетьянц М.Х. Энтропия БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1978. – Т. 30. – с. 203-205.
68. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976.
69. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хемія. – 2е вид., перероб і доп. – К.: Вища шк., 1983. – 288 с.: іл. (110 рис.). – Табл. 4. – Додатки: с. 282-283 (2 табл.).
70. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий: Сборник примеров и задач. – М.: Высш. шк., 1974. – 288 с.
71. Камерлинг-Оннес Хейке // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1973. – Т. 11. – с. 270.
72. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. – Изд. 4-е, исп. – Учеб. пособие. – М.: Химия, 1974. – 302 с.: ил. (62 рис.). – Табл. 26. – Ответы на задачи: с. 271-284. – Приложения: с. 285-301 (18 табл.).
73. Карапетьянц М.Х. Термодинамика химическая // БСЭ. – Т.25. – С.484.
74. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584с.: ил. (192 рис.). – Табл. 40. – 159 примеров. – Библиогр.: с. 522-536 (262 назв.). – Прилож.: с. 537-569 (6 табл.). – Предмет. указ.: с. 570-582.
75. Карапетьянц М.Х. Энтропия // БСЭ. – Т.30. – 1978. – С.203 -205.
76. Касаточкин В.И., Пасынский А.Г. Физическая и коллоидная химия. – М.: Медгиз, 1960. – 292с.
77. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.: 1979.
78. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М. – Л.: Химия, 1975. – 630с.
79. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1959. – 596 с.: ил. (195 рис.). – Табл. 70. – Библиогр.: с. 570-574 (150 назв.). – Предмет. указ.: с. 580-595. – Прилож.: с. 575-579.
80. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – изд. 5-е. – М.: Химия, 1978. – 624с.
81. Киреев В.А. Курс физической химии. – М. – Л.: Госхимиздат, 1951. – 704с.
82. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1955. – 832с.
83. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776с.
84. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – Изд. 2-е, испр., доп. – М.: Химия, 1975. – 536 с.: ил.: 43 рис., 164 табл. – Библиогр.: после гл. и прилож. (1324 назв.). – Прилож.: с. 509-528 (24 табл.). – Предмет указ.: с. 529-535.
85. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навч. посіб. – К.: Вища шк., 2005. – 640 с.: іл. (83 рис.). – Табл. 80. – Задачі та вправи: після гл. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
86. Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Физическая химия и химия кремния. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Промстройиздат, 1957. – 264 с.: ил. (102 рис.). – Табл. 26. – Дисперсные системы: с. 160-193.
87. Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А., Чичагова Ю.Л. Физическая и коллоидная химия, химия кремния. – М.: Высш. шк., 1979. – 336с.
88. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 328с.
89. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. – Л.: Химия, 1968. – 431 с.
90. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – 2-е вид., доп. і випр. – К.: Центр учбової лри, 2009. – 312 с.: іл. (117 рис.). – Табл. 35. – Бібліогр.: с. 299 (7 назв.). – Додатки: с. 300-301 (3 табл.). – Предмет. покажчик: с. 302-307. – ISBN 978-966-364-921-4; ISBN 978-966-7417-98-5.
91. Костенко Г.М. Технічна термодинаміка / Під ред. А.І. Рудницького. – К.: Держтехвидав, 1958. – 420с.
92. Костерев Ф.М., Кушнырев В.И. Теоретические основы теплотехники. – М.: Энергия, 1978. – 360с.
93. Краснов К.С. Физическая химия. – В 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – 512 с. (Ч 1); 332 с. (Ч 2).
94. Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища шк., 1983. – 296с.
95. Краткий курс физической химии / С.М. Кочергин, Г.А. Добренъков, В.Н. Никулин и др. / Под ред. С.М. Кочергина, С.Н. Кондратьева. – М.: Высш. шк., 1968. – 280с.
96. Краткий курс физической химии / С.М. Кочергин, Г.А. Добренъков, В.Н. Никулин и др. / Под ред. С.Н. Кондратьева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1978. – 312с.: ил (96 рис.). – Табл. 9. – Библиогр.: с. 309 (17 назв.).
97. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.-231с.
98. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: 1973.
99. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1973. – 256с.
100. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970.
101. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. – М.: Высш. шк., 1968. – 360с.
102. Кудряшев И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.

103. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1964. – 387 с.
104. Кузнецова О.В. Клаузиус Рудольф Юлиус Эммануэль // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1973. – Т. 12. – с. 285-286.
105. Кульман А.Г. Общая химия: Учеб. пособие. – М.: Сельхозгиздат, 1961. – 568 с.: ил. (144 рис.). – Табл. 74. – Прилож.: с. 551-556 (9 табл.). – Предмет. указ.: с. 557-567.
106. Куриленко О.Д. Фізична хімія: Учбовий посібник. – К.: Держтехвидав, 1962. – 400 с.: іл. (142 рис.). – Табл. 22. – Додатки: с. 378-385 (5 табл.). – Бібліогр.: с. 386-387 (44 назв.). – Предмет. показ.: с. 388-394.
107. Курс физической химии. – В 2-х т /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1963. – Т. 1; 1966. – Т. 2.
108. Курс физической химии: в 2-х т. /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия. – Т.1. – 1970. – 502с.; Т.2. – 1973. – 623с.
109. Курс физической химии: в 2-х т. /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1973. – Т.1,2.
110. Курський М.Д., Кучеренко С.М. Біомембранологія. – К.: Вища шк., 1993. – 260с.
111. Курта С.А. Будова речовини: Навч.-метод. посібник. – Івано-Франківськ-Калуш: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2007. - ? с. – ISBN 978-640-203-8.
112. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями / Пер. с англ. В.П. Вендило; под ред. Ю.В. Филиппова. – М.: Мир, 1972. – 444 с.: ил. (101 рис.). – Табл. 11. – Библиогр.: с. 440-442 (114 назв.). – Прилож.: с. 438-439.
113. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник. – К.: Наукова думка, 1985. – 438 с.: ил.: 76 рис., 982 табл. – Прилож.: с. 399-413 (10 табл. + мат фор.). – Предмет. указ.: с. 431-437. – Библиогр.: с. 414-430 (317 назв.).
114. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: Підручник. – 2-ге вид., перероб., допов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
115. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фолю, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. показ.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478- (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
116. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. – М.: Физматгиз, 1961.
117. Липатников В.Е., Козаков К.М. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975.– 200с.
118. Липатніков В.Є., Козаков К.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1983.-198с.
119. Лопаткин А.А. Внутренняя энергия // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1971. – Т. 5. – с. 167.
120. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1980. – 224с.
121. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1988. – 288с.
122. Луцевич Д.Д. Довідник з хімії: Навч. видання. – 2-е вид. / За ред. Б.С. Зіменковського. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.: іл. (221 рис.). – Табл. 199. – Бібліогр.: с. 410-411 (28 назв.). – ISBN 966-666-077-6.
123. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / Пер. с англ. под ред. Н.А.Ватолина и А.Я.Стомахина. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
124. Малахова А.Я. Физическая и коллоидная химия. – Минск: Высшейшая шк., 1981. – 304 с.
125. Малюшицький І.П. Фізична і колоїдна хімія: колоїдна хімія.– К.: Радянська школа, 1964.– 184с.
126. Медицинская химия: Учебник / В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др. / Под ред. В.А. Калибачук. – К.: Медицина, 2008. – 400 с.: ил. (67 рис.). – Табл. 29. – 6. Физикохимия поверхностных явлений...: с. 217-251; 7. Физикохимия дисперсных систем: с. 252-317; 8. Физикохимия биополимеров и их растворов: с. 318-341. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – Предмет. указ.: с. 394-399. – Вопросы и задания для самоконтроля: в конце гл. – ISBN 978-966-8144-90-5.
127. Мелвин – Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2-х кн. /Пер. с англ. Е.Н. Еремина, О.М. Полторака, Ю.В. Филиппова. – М.: Инлитиздат, 1962. – Кн. 1. – 520с. – Кн. 2. – 624 с.
128. Мельничук Д.О., Вовкотруб М.П., Шатурський Я.П., Бухтіяров Б.К., Якубович Т.М., Мельникова Н.М. Органічна хімія в питаннях. – К.: Арістей, 2006. – 248 с. – ISBN 966-381-009-2.
129. Менковский М.А., Шварцман Л.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1981.– 296с.
130. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія: Навч. посбник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв.). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
131. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. показчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
132. Мишин В.П. Растворы // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1984. – Т. 22. – 544 с.: ил. (9 л.). – с. 8-10.
133. Мищенко К.П., Полтарацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: 1976.
134. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994. – 278с.
135. Мякишев Г.Я. Потенциалы термодинамические // БСЭ. – Т.20. – 1975. – С.430.
136. Накамура А., Цуцун М. Принципы и применение гомогенного катализа. – М.: 1983.
137. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. (рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
138. Николаев Л.А. Теоретическая химия: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1984. – 400 с.: ил. (55 рис.). – Табл. 30. – Библиогр.: после гл. (98 назв.). – Предмет. указ.: с. 397-399.
139. Николаев Л.А., Тулупов В.А. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1967. – 523с.
140. Основные сведения по физической и коллоидной химии //Теплоэнергетика и теплотехника: Общие вопросы. Справочник в 4-х кн. /Под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. – Кн. 1. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – С. 239 – 276.
141. Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М. Механіка. Молекулярна фізика. Термодинаміка. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 308 с.: іл. (192 рис.). – Табл. 31. – Задачі: с. 108. – Бібліогр.: с. 303 (13 назв.). – Додаток: с. 300-302. – ISBN 966-8207-50-5 (Ч 1. Механіка).
142. Панченко Г.М., Лебедев В. Химическая кинетика и катализ. – М.: 1985.
143. Пасынский А.Г. Гидратация // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 5. – XVI. – 568 с.: ил. (9 л.). – с. 365-366.
144. Патон А. Энергетика и кинетика биохимических процессов / Пер. с англ. З.Ф. Богаутдинова. – М.: Мир, 1968. – 160 с.: ил. (29 рис.). – Упраж.: после гл. – Библиогр.: с. 138 (15 назв.). – Прилож.: с. 139-157.
145. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия: Учебник. – 4-е изд., доп., перераб. – М.: Высш. шк., 1981 – 592 с.
146. Полторацк О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 320с.
147. Похмурский В.И. Коррозионная усталость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 207 с.: ил. (105 рис.). – Табл. 23. – Библиогр.: с. 198-204 (237 назв.).
148. Практикум по физической и коллоидной химии / Е.В. Бугреева, К.И. Евстратова, Н.А. Купина и др.; под ред. К.И. Евстратовой. - М.: Высш. шк., 1990. – 255с.
149. Равич – Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975. – 256с.: ил. (115 рис.). – Табл. 44. – Библиогр.: с. 245 (17 назв.). – Предмет. указ.: с. 246-251.
150. Реньо (Regnault) Анри Виктор // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1975. – Т. 22. – с. 31.
151. Рожанский И.Д. Томсон, лорд Кельвин // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 26. – с. 68.
152. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388с.
153. Свідзинський А.В. Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83с.: іл. (20 рис.). – ISBN 966-7294-76-5.
154. Семиохин И.А. Физическая химия. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
155. Смородинський Я.А. Температура. – М.: Наука, 1987. – 190 с.
156. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Фазові переходи та фазові діаграми реальних газів. – К.: Укр. видав. спілка, 2001. – 62с.
157. Складанюк Р.В., Тарас Т.М., Малахова І.В. Приклади та задачі з фізичної хімії: Хімічна кінетика. Електрохімія: Навч. посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2006. – 123 с.: іл. (9 рис.), 37 табл. – Бібліогр.: с. 115 (16 назв.). – Додаток: с. 116-123 (8 табл.). – ISBN 966-640-166-5.
158. Слободяник М.С., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю. та ін. Хімія: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2003. – 352 с. – ISBN 966-06-285-5.
159. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высш. шк., 1982. – 456 с.
160. Соловьев Ю.И. Очерки по истории физической химии. – М.: Наука, 1964. – 343с.
161. Справочник по элементарной химии / А.Т. Пилипенко, В.Я. Починок, И.П. Серета, Ф.Д. Шевченко / Под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наук. думка, 1985. – 560 с.: ил. (68 рис.). – Табл. 12. – Примеры решения типов. задач: с. 509-513. – Задачи для самостоят. решения: с. 513-515. – Конкурс. задачи: с. 515-520. – Прилож.: с. 521-546 (10 табл.). Библиогр.: с. 547 (25 назв.). – Предмет. указ.: с. 549-555.
162. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений /Пер. с англ. В.А. Левицкого, В.М. Сахарова. – М.: Мир, 1971. – 807с.: ил. (53 рис.). – Табл. 995. – Прилож.: с. 719-749 (12 табл.). – Библиогр.: с. 750-793 (1656 назв.). – Указ. соед.: с. 794-801. – Предмет указ.: 802-807.

163. **Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В.** Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
164. **Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И.** Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высш. шк., 1985. – 192 с.
165. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Учеб. пособие / Под ред. А.Г.Стромберга. – М.: Высш. шк., 1973. – 480 с.: ил. (114 рис.). – Табл. 2. – Библиогр.: с. 467 (12 назв.). – Предмет. указ.: с. 468-477.
166. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Учебник / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., исправ. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – Приложение: с. 489-510. – ISBN 5-06-003627-8.
167. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. – Изд. 2-е, перераб. / Под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988. – 496с.
168. **Тепло- и массообмен.** Теплотехнический эксперимент: Справочник / Е.В. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; Под общей редакцией В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512с.
169. **Теплофизические измерения и приборы** / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Куренин и др.; под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256с.
170. **Термодинамическая система** // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.484.
171. **Термодинамическое состояние** // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.485.
172. **Товбин М.В.** Физическая химия.- К.: Вища шк., 1975.-488с.
173. **Томсона эффект в ферромагнетиках** // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 26. – с. 68.
174. **Томсона эффект термоэлектричный** // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 262. – с. 68.
175. **Уильямс В., Уильямс Х.** Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976. – 600с.
176. **Уэйлес С.** Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х томах /Пер. с англ. А.В. Беспалова, А.П. Жукова, В.В. Паукова. – М.: Мир, 1989. – Т. 1. – 304с. – Т. 2. – 664с.
177. **Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.** Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376с.
178. **Физика твердого тела** / И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Никитенко и др. / Под ред. И.К. Верещагина. – М.: Высш. шк., 2001. – 237 с.
179. **Ферми Э.** Термодинамика. – Х.: Изд-во Харьк. ун-та, 1969.
180. **Физическая химия** /А.А. Пашенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова и др.; под ред. А.А. Пашенко. – М.: Высш. шк., 1986. – 368с.
181. **Физическая химия** / Под ред. Никольского Б.П. – Л.: Химия, 1987. – 880с.
182. **Физическая химия** / И.Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др. / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 687с.
183. **Физическая химия.** В 2-х кн. – Изд. 3-е, испр. / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. –Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. – 512с.: ил. (160 рис.). – Табл. 22. – Прилож.: с. 495-496 (1 табл.). – Предмет. указ.: с. 497-505. – Библиогр.: с. 303-304 (кн. 2); 24 назв. (кн. 1). – ISBN 5-06-004025-9 (кн. 1); ISBN 5-06-004027-5.
184. **Физическая химия.** В 2-х кн. – Изд. 3-е, испр. / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. –Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – 319с.: ил. (62 рис.). – Табл. 9. – Библиогр.: с. 303-304 (12 назв.). – Прилож.: с. 305-311 (3 табл.). – Предмет. указ.: с. 312-315. – ISBN 5-06-004027-5.
185. **Физическая химия.** В 2-х томах /Я.И. Герасимов и др. – М. – Л.: Химия, 1970 – 1973.
186. **Физическая химия** в вопросах и ответах / Под общ. ред. Топиновой, Н.Ф. Федорович. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 264с.
187. **Физическая химия.** Современные проблемы. Ежегодник /Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1982. – 248с., 1983. – 224с., 1985. – 264с., 1986. – 264с., 1987. – 264с., 1988. – 248с.
188. **Физическая химия.** Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.А. Никольского. – Л.: Химия, 1984. – 368с.
189. **Физическая химия.** Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.А. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880с.
190. **Фізична і колоїдна хімія** / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. – Х.: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.: іл. (137 рис.). – Табл. 8. – Бібліогр.: с. 358 (25 назв.). – Предмет. показчик: с. 359-363. – Контрол. питання і задачі: після гл. – ISBN 5-7766-0765-5; ISBN 966-615-021-2.
191. **Фізична та колоїдна хімія.** Збірник задач: Навч. посібник / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. / За ред. В.І. Калачного. – Х.: НФАУ; Золоті сторінки, 2001. – 208 с.: іл. (22 рис.). – Додатки: с. 195-203 (11 табл.). – Відповіді до задач: с.181-194.– ISBN 966-615-074-3, ISBN 966-95981-1-7.
192. **Фізична та колоїдна хімія.** – Вип. III. – Метод. вказівки до проведення лаб.-практ. занять студ. агробіол. / Уклад. Я.П. Меженний. – К.: Урожай, 1964. – 146с. – Додатки: с. 138-144 (10 табл.).
193. **Фролов Ю.Г., Белик В.В.** Физическая химия. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
194. **Хейвуд Р.** Термодинамика равновесных процессов / Пер. с англ. В.Ф.Пастушенко; под ред. Ю.А. Чизмадзева. – М.: Мир,1983. – 492 с.
195. **Цветкова Л.Б.** Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб. – Львів: Магнолія-2006, 2008. – 415 с.: іл.: (34 рис.). – Табл. 45. – Розв'язання типових задач: після гл. – Задачі для самоконтролю: після гл. – Додатки: с. 396-412 (17 табл.). – Бібліогр.: 413 (20 назв.). – ISBN 978-966-2025-40-8.
196. **Цветкова Л.Б., Романюк О.П.** Неорганічна та органічна хімія: Навч. посіб. Ч. II. – Львів: Магнолія-2006, 2007. – 358 с. – ISBN 976-966-2025-00-6.
197. **Чанг Р.** Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662с.
198. **Шаревская Д.И.** Температурные шкалы // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.418.
199. **Яковлев И.А.** Джоуля-Томсона эффект // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212-213.
200. **Яковлев А.Г.** Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1967. – 127с.
201. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія процесів. – К.: ВЦ «Київ. ун-т», 1999. – 143с.
202. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія рівноважних систем. – К.: НОК ВО, 1992. – 112 с.
203. **Эдсолл Дж., Гатфренд Ж.** Биотермодинамика. – М.: Мир, 1986. – 296с.
204. **Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.** Основы химической кинетики / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга; под ред. А.М. Бродского. – М.: Мир, 1983. – 528 с.: ил. (111 рис.). – Табл. 50. – Библиогр.: после гл. (543 назв.). – Прилож.: с. 490-521. – Предмет. указ.: 522-524.
205. **Элиашберг Г.М.** Термодинамика // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.481-482.
206. **Эммануэль Н.И., Кнорре Г.Д.** Курс химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
207. **Эткинс П.** Физическая химия. В 2-х томах /Пер. с англ. под ред. К.П. Бутина. – М.: Мир, 1980. – Т.1. – 582с. – Т. 2. – 584с.
208. **Zhorov Yu.M.** Thermodynamics of Chemical Processes: Petrochemical Synthesis, Processing of Petroleum, Coal and Natural Gas. – М.: Mir Publishers, 1987. – 520 p.: il. (40 fig.). – Tabl. 118. – Appendix: p. 386-499 (23 tabl.). – References 72: p. 500-502. – Name Index: p. 503-505. – Subject Index: p. 506-517.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Базюк Л.В. – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УКРАЇНСЬКА ХЕМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА

УДК 811.161.2(07);811.161.1(081.2)

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин

Історія вживання літери [r] в українській науковій термінології

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі розглядається історія використання літери [r] і фонему /r/ в українській науковій термінології та номенклатурі.

Ключові слова: мова, наука, правопис, термін, термінологія, номенклатура.

H.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn

The history of applying of letter [r] in Ukrainian scientific terminology

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The history of applying of letter [r] and consonant /r/ in Ukrainian scientific terminology has been considered.

Key words: language, science, term, terminology, nomenclature.

Стаття поступила до редакції 12.10.2009; прийнята до друку 4.11.2009.

Буква [r] (фонема /r/) на сьогодні активно використовується в науковій, художній і, навіть, офіційно-діловій мовах, але значно менше – у розмовній, побутовій, виробничій, технологічній мовах та у засобах масової інформації. Живі стилі, особливо молодіжний сленг, майже не послуговуються термінами з [r], а часто-густо й українською мовою взагалі, тому широке використання [r] у розмовній мові та проникнення [r] (/r/) у молодіжний сленг є проблематичним.

Сьогодні, вже в незалежній Україні, поновився багатовіковий стратегічний курс на знищення української нації під назвою «Україна без українців». Відповідно, йде широкомасштабний наступ на українську мову, українське Слово, яке від Бога, та й українство взагалі, в тому числі і на ще не усталену наукову, особливо технічну термінологію. Загально відомо, що процес транслювання Світові української мови повинен супроводжуватися створенням новітніх словників. Суспільно-політичні зміни, що

наступили після відновлення Української Держави у 1991 р. та «помаранчевої» національної та соціальної революції 2004 р., переживаючи посткомуністичний, постколоніальний та постгеноцидний період, поставили низку завдань перед українством у гуманітарній сфері. Одним з таких завдань автори вбачають у зібранні, розвідках та укладанні Словника вживання літери [r] в науковій термінології, і не тільки у ній.

Звук /r/ багато століть, а може і тисячоліть, вживався у розмовній мові разом з давнім, суто українським [z]. Українську мову відносять до індоєвропейської, у якій проривний звук /r/ трансформувався у фарингальний /z/. У праслов'янській мові, ймовірно, більшість слів вимовляли з /r/, але з часом, при становленні білоруської, верхнелужицької, словацької, чеської, української мов він перейшов у /z/. Але звук /r/ лишився у деяких, суто українських словах, а згодом в українську мову увійшли слова з /r/ з

інших мов і під сучасну пору цей процес активізувався.

У пам'ятках давньоукраїнської мови XIV ст. звук /r/ передавався на письмі буквосполученням «кг», наприклад, квалт, кгрунт, Кгедимінович, Скиргайло тощо, [так само вже у XIX ст. вживали «кг» як [r] О.Павловський у першій «Граматичі живої української мови» (1818), С.Писаржевський (1840), І.Білецький (1843), видавці альманаху «Молодик» (1843) та «Записок Південно-Західного відділу Російського географічного товариства» (1873) та ін.], пізніше [r] передавали латиною [G], [g], наприклад, Ганжа, Галаданз, ггаты, gгоho, прогресь тощо [А.Метлинський (1839), Л.Боровиковський «Байки й прибаютки» (1852), П.Куліш «Граматка» (1857), видавці часопису «Основа» (1861-1862), М.Номис «Українські приказки, прислів'я і таке інше» (1864), М.Лободовський (1910) та ін.]. Свої спеціальні знаки для написання [r] запропонували М.Гатцук та К.Шейковський. Позначали [r] на письмі також як [r'], [r̄]. Особливе написання [r] вперше зустрічається у Пересопницькому Євангелії (1556-1561), у «Граматичі ...» (1616) Мелетія Смотрицького, у «Лексиконі» Памво Беринди (1627), наприклад, гвалть, гезь, гузы, педагогь, румигаю тощо, а також у «Граматичі слов'яно-руської ...» Михайла Лучкая (1830) та у друкованих творах XVII-XVIII ст.ст.

Ці автори використовували курсовий варіант грецької гамми [Γ, γ]. Сучасний варіант [r, r] вживався в українській мові на письмі і в друці у XVIII – на початку XIX ст.ст., правда з перервами. На теренах етнічних земель Східної України до 1905 року літера [r] майже не вживалася. У 1905 році Російська імперія послабила свій тиск на українське друковане слово і літера [r] була введена в обіг у продукції видавничої справи та ЗМІ, наприклад Петербурзька Академія Наук схвалила українську абетку з літерою [r].

На теренах етнічних земель Західної України літеру [r] вводять: Й.Левицький до «Граматики» (1834), М.Шашкевич до «Азбуки і абецадла» (1836), а після рішення «Собору учених руських» у Львові (1848), [r] стала обов'язковим елементом у всіх правописних системах, наприклад, у першій українській газеті «Зоря Галицька», офіційному правописі української мови у Галичині Є.Желехівського (1886) (так звана «желехівка» початку 90 років XIX ст.) тощо. Злива «Граматик» живої української мови у першій половині XIX ст. О.Павловського (1818), І.Могильницького (1823-1824), М.Лучкая (1830), М.Шашкевича (1836), І.Вагилевича (1845), Й.Лозинського (1849), Й.Левицького (1849) та ін., що ґрунтувалися на спільній основі народної руської (тобто української) мови, мали вирішальний вплив на формування національної самосвідомості українців.

Дискусії взагалі та адаптації українського правопису та абетки до вимог латинської графіки, так звані «азбучні війни», боротьба за переваги фонетичного принципу над етимологічним, за деталізацію різних варіантів правописів, спроби широко запровадити навіть такі майже «самостійні» правописи української мови, як герцоговінка, желехівка, кулішівка, драгоманівка, грінченківка тощо привели до то інтегрування всіх пошуків правописного кодексу української літературної мови, що було здійснено на початку XX ст. До підсумкової базової праці слід віднести: чотиритомний тлумачний «Словар української мови» (1907-1909) Бориса Грінченка, проект Івана Огієнка «Головніші правила українського правопису», який був виданий, після здобуття Україною незалежності, Центральною Радою 17 січня 1918 р. і до якого наступні автори та правописні комісії вносили зміни і доповнення. Один із варіантів цього проекту доопрацювали А.Кримський та Є.Тимченко, який, під назвою «Найголовніші правила українського правопису», був схвалений Українською Академією Наук у травні 1919р. і опублікований у 1921 р., і на який спиралися автори всіх наступних проектів правопису. Проект правописного кодексу І.Огієнка був значно розширений О.Синявським, який, після тривалого обговорення та широких дискусій, був прийнятий правописною комісією у 1928 р. і опублікований у 1929 р. під назвою «Український правопис». Варіанти цього правопису видані в діаспорі Я.Рудницьким (1942 р.) та І.Зілинським (1943 р.).

В «Українському правописі» 1928 р., опублікованому у 1929 р., були ретельно виписані правила вживання букв [r] і [r]. Після штучного голодомору 1932-1933 років, влаштованого комуністично-московським окупаційним режимом, що приніс біля 7-10 млн. жертв носіїв української мови, у 1933 р. з ідеологічних міркувань український правопис піддали суттєвим змінам у бік зросійщення під час реформи правопису, проведеного українофобами Н.Кагановичем і А.Олінтером, букву [r] було репресовано, тобто вилучено з української абетки. Правопис 1933 року, як і наступні правописи 1946 (перша редакція) та 1960 (друга редакція) років, утвердили цю наругу над українською мовою, бо переслідували мету «забезпечення єдності з правописом російським, усунути розбіжності у спільних моментах українського і російського правописів». У Галичині до 1939 року та на Закарпатті до 1944 року, тобто до приєднання цих частин України до Радянської України, літера [r] використовувалась.

Певні зміни було внесено у третє видання українського правопису (1990 р.), яке було доповнено і виправлено у 1993 р. (четверте видання) та у 1996 р. (п'яте видання). У «Проекті найновішої редакції українського правопису»

(1999 р.) використали чинний правопис з деякими правилами, узгодженими з правописом 1928 р. і не більше. У 1994 р. Уряд України прийняв Постанову про підготовку й видання у 1994-1996 р.р. «Українського правопису» в новій редакції. Українську національну комісію з питань правопису при Кабінеті Міністрів України очолив на той час віце-прем'єр-міністр академік Микола Жулинський. У комісію входили видатні мовознавці, працівники Національної академії наук України і вищих навчальних закладів: І. Вихованець, К. Городенська, А. Грищенко, В. Жайворонко, Н. Клименко, В. Німчук, Г. Півторак, О. Пономарів, Н. Тоцька. Комісія запропонувала включити до проекту орфографічного кодексу низку тих норм правопису, що відповідають історичним тенденціям розвитку української мови, а саме:

- повернути закінчення «и» родового відмінка однини іменників жіночого роду 3-ї відміни на «ть» з попереднім приголосним;
- повернути написання «и» в словах «інший», «інакше»;
- замінити написання сполуки «іа» в словах іншомовного походження на «ія» (наприклад, індустриальний, соціальний, провіант тощо);
- впровадити відмінювання слів із закінченням «о» (наприклад, кіно – кіна, метро – метра, дзюдо – дзюда тощо) та інше, в тому числі і розширення використання літери «г».

Але з-за шаленого спротиву українофобних засобів масової інформації, науковців-захисників радянської мовної політики, очолених академіками П. Толочко та В. Русанівським, підготовлений проект нового українського правопису було провалено.

З відновленням української державности у 1991 році літеру [г] було повернуто в українську азбуку. Власне звук /г/ та слова з літерою [г] народ і не вилучав з розмовної мови (ганок, вагон, гирлига, grindжолі та ін.).

Іншомовне [g] у нових запозиченнях передавали через [г] (елегантний, інтелігент, міграція тощо). Теперішній правопис установлює застосування [z] в цій групі слів. В іншомовних словах давнішого запозичення вживають [z] на місці h, g, наприклад, граматика, голокост, гігант, гінді тощо. У словах грецького походження на місці γ («гамма») та інших звукосполучень вживають [z], наприклад, гео- (геолог, географія), гігро- (гігроскопічний), грам, гідро- (гідрологія, гідродинаміка), гіпер- (гіперкуб), гіпо- (гіпофункція), голо- (голограма), тощо. Але, разом з тим, в медичних та інших термінах слова грецького походження автори вживають з [z] і [г], наприклад С. Нечай в «Російсько-українському медичному словнику з іншомовними назвами»: ген, генеалогічний, генетика тощо, наводячи докази переходу цих слів з грецької до латинської мови, тобто переходу з z в g і, відповідно,

запозичення українською мовою цих слів з латинської мови.

Сучасний правопис не унормовує, а лише пояснює вживання літер [z] і [г] як в українських словах, так і в давньозапозичених і зукраїнізованих: агрус, гава, газда, гандж, гатунок, гвалтувати, гегати, гедзь, гелготати, герготати, герготіти, гигнути, гирлига, глей, гніт (у лампі), гогель-могель, грасувати, грати (іменник), гратчастий, гречний, grindжолі, грунт, гудзик, гуля, джигун, дзига, дзиглик тощо та похідні від них, а також в українських прізвищах Галаган, Гудзь і под.»), а найбільш характерне звучання літери z в словах: гарний, горло, голос, погода, гомін, гай, гадка, гречка, гривня, гуля (дієслово), голка, грати (дієслово), глей, гніт (іменник, «тиск») тощо.

Ясно, що приблизно 30 словами сучасний правопис не охоплює всі слова з г. Окремі Словники подають від 500 до 2000 слів з [г]. Автори «Тлумачного словника наукових термінів з буквою [г]» – зібрали більше, ніж 8.000 термінів і словосполучень з [г], /г/. Але, разом з тим, зауважимо, що слів з фонемою /г/ в українській мові набагато менше, ніж з фонемою /z/.

Літера [г] знайшла своє місце у прізвищах хеміків, хемічних термінах та номенклатурі, хемічній технології:

1. В іменах Нобелівських лавреятів з хемії за 1912-2006 роки:

- Гріньяр Віктор [Grignard Victor]. Нобелівський лавреят з хемії (1912 р.) за створення реактиву Гріньяра, що сприяв розвитку органічної хемії.
- Прегль Фріц [Pregl Fritz]. Нобелівський лавреят з хемії (1923 р.) за винахід методу мікроаналізи органічних речовин.
- Зігмонді Ріхард [Zsigmondy Richard]. Нобелівський лавреят з хемії (1925 р.) за визначення гетерогенної природи колоїдних розчинів і за розроблені у зв'язку з цим методи, що мають фундаментальне значення для сучасної колоїдної хемії.
- Сведберг Теодор [Svedberg Theodore]. Нобелівський лавреят з хемії (1926 р.) за роботи в галузі дисперсних систем.
- Бергіус Фрідріх [Bergius Friedrich]. Нобелівський лавреят з хемії (1931 р.) за розвиток та впровадження методів високого тиску в хемії та хемічній технології.
- Ленгмюр Ірвінг [Langmuir Irving]. Нобелівський лавреят з хемії (1932 р.) за відкриття та дослідження в галузі хемії поверхневих явищ.
- Сіборг Гленн Т. [Seaborg Glenn T.]. Нобелівський лавреят з хемії (1951 р.) за відкриття в галузі хемії трансуранових первнів.
- Синг Річард Л.М. [Synge Richard L.M.]. Нобелівський лавреят з хемії (1952 р.) за відкриття методу розподільної хроматографії.

- Штаудінгер Герман [Staudinger Hermann]. Нобелівський лавреят з хемії (1953 р.) за дослідження в галузі хемії високомолекулярних сполук.
- Полінг Лайнус [Pauling Linus]. Нобелівський лавреят з хемії (1954 р.) за дослідження природи хемічного зв'язку та розкриття структури комплексних сполук.
- Онсагер Ларс [Onsager Lars]. Нобелівський лавреят з хемії (1968 р.) за відкриття співвідношення взаємности, названого його ім'ям, що має принципово важливе значення в термодинаміці нерівновагових і необоротних процесів.
- Герцберг Герхард [Herzberg Gerhard]. Нобелівський лавреят з хемії (1971 р.) за внесок у розкриття електронної будови і структури молекул і вільних радикалів.
- Віттіг Георг [Wittig Georg]. Нобелівський лавреят з хемії (1979 р.) за розробку нових методів органічного синтезу складних борота фосфоровмісних сполук.
- Берг Пол [Berg Paul]. Нобелівський лавреят з хемії (1980 р.) за фундаментальні дослідження біохемічних властивостей нуклеїнових кислот, особливо рекомбінантних ДНК.
- Гілберт Волтер [Gilbert Walter]. Нобелівський лавреят з хемії (1980 р.) за внесок у визначення послідовности основ нуклеїнових кислот.
- Сенгер Фредерік [Sanger Frederick]. Нобелівський лавреят з хемії (1980 р.) за внесок у визначенні послідовности основ нуклеїнових кислот.
- Клаг Аарон [Klug Aaron]. Нобелівський лавреят з хемії (1982 р.) за розробку методу кристалографічної електронної мікроскопії та пояснення структури біологічно важливих комплексів нуклеїнових кислот з білками.
- Гігер Алан [Heeger Alan]. Нобелівський лавреят з хемії (2000 р.) за відкриття провідних полімерів.
- Еґр Пітер [Agre Peter]. Нобелівський лавреят з хемії (2003 р.) за вивчення структури та механізму функціонування йонних каналів.
- Граббс Роберт Г. [Grubbs Robert H.]. Нобелівський лавреят з хемії (2005 р.) за внесок у розвиток методу метатези в органічному синтезі.
- Корнберг Роджер Д. [Kornberg Roger D.]. Нобелівський лавреят з хемії (2006 р.) за розкриття механізму копіювання клітинами генетичної інформації.

2. В іменах великих хеміків: Авогадро, Варбург, Гадолін, Гальвані, Гжицький, Гіббс, Глаубер, Дарлінг, Лізеганг, Полінг тощо.
3. У назвах хемічних первнів: Аргентум, Аргон, Гадоліній, Галій, Германій, Гідроген, Манган, Нітроген, Оксиген.
4. У хемічній термінології та номенклатурі, хемічній технології: глюконат, гліцерин, гомогенний, калій перманганат, пірогенний, гранула, міліграм, магнезія, гетерогенний, електрокоагуляція, коагулят, коагуляція, число Авогадро, агрогрунтознавство, агар-агар, агат, агрегація, агрохемія, алюмогель, амальгама, аргентит, аргентометрія, бігенова кислота, гомогенізатор, гомогенізація, гомологічний, гомологія, газ, газгольдер, газліфт, газообразивний, газова флегмона, газогіпс, газогенератор, газодинамічний, газоерозійний, газойль, газолін, газонафтовий, газообмін, газорозподілення, газофазний, газовий, газуватий, галофлавін, галун, гальванізація, гальваніка, гальванічні елементи, гальванічне покриття, гальванометер, гальваностегія, гальванотехніка, гартування, гаусманіт, гейзерит, гель, германіди, германіт, глазур, глауберова (гляуберова) сіль, глауконіт, глей, глет, глікоген, глікозиди, гліколіпіди, гліколь, глікопротеїди, глобін, гемоглобін, глюкоза, глюкозиди, глютин, глазур, глянзур, глянс, гнайс, гнейс, гравіметрична аналіза, градирня, градус, гранула, гранулометрія, графіт, гума, гумі, гуміт, гумма, гуммігутові, гуммісмоли, дегазатор, дегазація, дегра, дегумування, диспергування, екзогенний, екстрагований, екстрагування, екстрагувати, електрокоагулятор, електрокоагуляція, емульгатор, емульгація, емульгований, емульгування, емульгувати, енергохемічний, інгредієнт, інгредієнтс, індіго, індіговий, індігокармін, кілограм, коагулянт, коагулят, коагуляційний, коагуляція, конгломерат, конгломерація, лангбейніт, легований, легування, легувати, лігатура, лігатурний, лігнін, лігніт, лігнофоль, лігроїн, манганін, манганіт, мангановий, марганець, марганцевокремністий, марганцівка, неорганічна хемія, олігомер, органічна хемія, перманганати, перманганатометрія, пігмент, піттинг, сталагмометр Траубе, стоградусовий, тигель, фігінг, флегма, фольга, фольгівник, фольговальцований, фотогальванічний, фотогальванографія, фретинг-корозія, фуґіциди, халькогеніди, ятрогенний тощо.

Література

1. **Англо-русский химико-технологический словарь.** 30.000 терминов. – М.: Сов. энциклопедия, 1966. – 736с.
2. **Біофізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, Л.П. Яворська, Д.Д. Луцевич та ін.** – Вінниця: Нова книга, 2007. – 600 с.

3. **Большой англо-русский политехнический словарь.** В 2-х том. Прибл. 200.000 терминов / С.М. Баринев, А.Б. Борковский, В.А. Владимиров и др. – М.: Рус. яз., 1991. – Т.1. – 701 с.; Т.2. – 720 с.
4. **Булда С.** Словник будівельної термінології. – Харків, 1930.
5. **Василенко П., Шелудько І.** Словник гірничої термінології. – Харків, 1931.
6. **Вовчанецький В.** Словник ботанічної термінології. – Харків, 1932.
7. **Галин М.** Російсько-український медичний словник. – К., 1928.
8. **Гомонай В.І.** Фізична та колоїдна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496 с.
9. **Городкова Ю.И.** Латинский язык (для мед. и фарм. училищ). Изд. 3. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 352 с. – (Серия «Учеб. для сред. профес. образ.»). – ISBN 5-222-04070-4.
10. **Грінченко Б.** Словарь української мови: В 4-х т.-К.: Наукова думка. – Т.1.-1996.-496 с.; Т.2.-1996.-588 с.; Т.3.-1996.-516 с.; Т.4. – 1997. – 616 с.
11. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – 2-ге видання. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с. Грабовецький В.В. Скелі й печери Довбуша // Жовтень. – 1975. – №8. – С.154 – 158.
12. **Гуцол М.І., Рудик О.В.** Українсько-латинський тлумачний словник клінічних термінів: Посібник. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М., 2007. – 428 с. – ISBN 978-966-1521-02-4.
13. **Дарморос М., Дарморос Л.** Словник технічної термінології. – К., 1926.
14. **Довідник слів із літерою Г.** Близько 1750 слів / Уклад.: М. Паночко. – Дрогобич, 1993.
15. **Довідник слів із літерою Г / М. Паночко.** – К.: Шлях Перемоги. – Ч.37. – 11 вересня 1993р. – 8с. (окремий відбиток).
16. **Дубровський В.** Російсько-український технічний словник. – К., 1926.
17. **Энциклопедия полимеров.** – В 3-х томах / Глав. ред. В.А. Каргин (Т.1); В.А. Кабанов (Т.2; Т.3). – М.: Сов. энциклопедия. – 1972. – Т.1. – 1224 стб.; 1974. – Т.2. – 1032 стб.; 1977. – Т.3. – 1152 стб.
18. **Етимологічний словник української мови:** У 7 т.-К.: Наукова думка, 1982.-Т.1.-632с.; 1985.-Т.2.-571 с.; 1989.-Т.3.-551с.; 2004.-Т.4.-655с.; 2006. – Т.5. – 704с.
19. **Єфремов С., Ніковський А.** Словник української мови. У 3-х том. – К., 1928.
20. **Закалюжний М.М., Паласюк Г.Б.** Латинська мова і основи медичної термінології. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2004. – 424 с. – ISBN 966-673-060-X.
21. **Закалюжний М.М., Янков А.В., Чолач В.В.** Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 1999. – 276 с. – Вправи, контрольні запитання: після тем. – Додатки: с. 183-274. – ISBN 966-7364-23-2.
22. **Зенкевич С.** Словник хемічної номенклатури (неорганічна хемія). – К., 1928.
23. **Кисільов В.** Медичний російсько-український словник. – Одеса, 1928.
24. **Козирський В., Шендеровський В.** Українсько-англійсько-німецько-російський словник фізичної лексики. – 30.000 лексем. – К.: Рада, 1996. – 934 с. – ISBN 966-7087-00-X.
25. **Коновалюк Дмитро.** Російсько-український технічний словник.-Луцьк: Візор, 1993.-1047 с.
26. **Коновалюк Дмитро.** Літера Г в українському слові. Навчальний посібник.-Луцьк: Луцьк. держ. техніч. ун-т, 2001.-46 с.
27. **Крамаревський В. та ін.** Словник медичної термінології. – К., 1931.
28. **Кримський А.** Російсько-український словник правничої мови. – К., 1926.
29. **Курило О.** Словник хемічної термінології. – К., 1928.
30. **Лауреати Нобелівської премії з хімії / Упоряд. О. Завадка; координатор А. Калинюк; худ. С. Герашенко; літ. ред. І. Полянський; наук. ред. Р. Стойка, О. Куш, П. Олійник.** – К.: Вид. дім «Наутилус», 2009. – 1 с. (Плакат А 1).
31. **Лоханько Ф.** Словник технічної номенклатури (мануфактурний). – К., 1928.
32. **Найголовніші правила українського правопису з 1919 р.** – Українська Академія Наук. – Рівне на Волині: Передрук з київського видання, 1921. – 19 с.
33. **Найголовніші правила української мови.** – Х.: Державне Видавництво України, Українська Академія Наук, 1929. – 64 с.
34. **Науково-технічне слово.** Бюл. видавничо-термінологічної комісії Львів. політехн. інституту. – №1. – Львів, 1992. – 52 с.
35. **Опейда Й.О., Швайка О.П.** Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський). – К.: Наукова думка, 1997. – 532 с.: 2561 терм. – Бібліогр.: с. 527-532 (96 назв). – Алфав. указ. рус. терминів: с. 438-478. – English index: р. 479-519. – Префікси та суфікси в хім. назовництві: с. 520-522. – Назви хім. елементів та наймен. простих речовин: с. 523-526. – ISBN 966-00-0039-1.
36. **Паночіні С.** Словник біологічної термінології. – Харків, 1931.
37. **Паночко М.** Літера Г // Українська мова та література (тижневик) – Число1.- К., 1996.

38. **Паночко М.** Літера г в українській мові й укладання Словника-довідника слів із названою літерою. Другий Міжнародний конгрес українців. - Львів, 22-28 серп. 1993 р. Доповіді і повідомлення. Мовознавство. – Львів, 1993.
39. **Паночко М.** Реабілітована літера та забуте чергування приголосних Г-ДЗ-ДЖ // Тези наук.-практ. конференції “Українська мова і проблеми консолідації нації”, –Рівне, 1997. – С.21-22.
40. **Полонський Х.** Словник природничої термінології. – К., 1928.
41. **Пономарів О.** Фонема Г та Г. Словник і коментар. – К.: Вид. Центр “Просвіта”, 1997.
42. **Ревак Н.Г.** Латинська мова (для неспеціальних факультетів): Підручник / Надія Ревак, Володимир Сулим. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 440 с. – ISBN 966-8609-97-2 (вид. перше); ISBN 978-966-382-182-5 (вид. друге).
43. **Російсько-український словник.** – У 3-х томах / Ред. колегія: Й.А. Багмут, І.К. Білодід, С.І. Головащук та ін. – К.: Наукова думка, 1970. – Т.1. – 700 с.; Т.2. – 756 с.; Т.3. – 727 с.
44. **Рудницький Я.** Г – проскрибована буква в СРСР. – Вінніпег, 1970.
45. **Рудницький Я.** Етимологічний словник української мови. – Т. I-IV. – Оттава, 1971-1982.
46. **Саврук М.П.** Українсько-англійський науково-технічний словник. – Понад 120.000 слів та словосполучень. – К.: Наук. думка, 2008. – 912 с. – (Словники України). – ISBN 978-966-00-0803-8.
47. **Секунда Т.** Українська технічна термінологія. – К., 1919.
48. **Сліпушко Оксана.** Новий словник іншомовних слів: Слова і словосполучення. – 20.000 слів. – К.: Аконтіт, 2007. – 848 с. – ISBN 978-966-8001-31-4.
49. **Сліпушко О.М.** Тлумачний словник чужомовних слів в українській мові. –К.: Криця, 1999. – 507с.
50. **Словник-довідник** вживання літери Г. – Львів: Б-ка укр. націоналіста, 1993. – 16с.
51. **Словник-довідник** слів із літерою г / Уклад.: Паночко М. – Львів: Кальварія, 1999.-46 с.
52. **Словник іншомовних слів / За ред. член.-кор. АН УРСР О. Мельничука.** –К., 1974.
53. **Словник української мови.** – 136.302 слів. – Т.І-ХІ. – К.: Наукова думка, 1970-1980. – Т.І-ХІ. – 8535 с.
54. **Сучасний словник іншомовних слів / Укладачі: О.І Скопненко Т.В. Цимбалюк.** – К.: Довіра, 2006.- 789 с.
55. **Тетерятник Валерій.** Більше ніж правопис. – К.: Салютіс, 2008. – 359 с. – Словнички: с. 228-352. – Бібліогр.: с. 354-358 (130 назв).– ISBN 978-966-96903-1-9.
56. **Український правопис / АН України, Ін-т мовознавства ім. О.О.Потебні; Ін-т української мови.** 4-те вид., випр. й доп. – К.: Наукова думка, 1993. – 240с.
57. **Фаворський В.** Словник фізичної термінології. – К., 1932.
58. **Фаріон Ірина.** Правопис – корсет мови? Український правопис як культурно-політичний вибір. – Львів: Свічадо, 2004. – 120 с.
59. **Чуракова Л.П.** Латинсько-український та українсько-латинський словник. – Понад 25.000 слів та словосполучень. – К.: Чумацький шлях, 2009. – 616 с. – ISBN 966-8272-15-3.
60. **Шелудько І.** Словник хемічної термінології (електротехнічний). – К., 1928.
61. **Шелудько І., Садовський Т.** Словник технічної термінології. – К., 1928.
62. **Яковенко Н.М., Миронова В.М.** Латинська мова: Підручник. – К.: Знання, 2005. – 541 с. – (Вища освіта ХХІ століття). – ISBN 966-8148-73-8.
63. **Яната О., Осадча Н.** Словник ботанічної номенклатури. – К., 1928.
64. **Яременко Василь, Сліпушко Оксана.** Новий словник української мови у 3-х том. 200.000 слів. Видання друге, виправлене. – К.: Аконтіт, 2007. – Т.1. – 926 с. – Т.2. – 926 с. – Т.3. – 862 с.: Бібліогр.: с. 7-8. – ISBN 966-8001-10-9; ISBN 966-8001-11-7 (1 том); ISBN 966-8001-12-5 (2 том); ISBN 966-8001-13-3 (3 том).

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Маткієвський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, Б.М. Гуцуляк, Л.В. Базюк

Катэдра чи кáфедра?*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розглядається питання про написання та мовлення слів «катэдра» та «кáфедра».

Ключові слова: катэдра, кáфедра.

Г.А. Сиренко, Б.М. Гуцуляк, Л.В. Базюк

Катэдра или кáфедра?*Прикарпатский национальный университет имени Василя Стефаника,
ул. Шевченка, 57, г. Івано-Франковск, 76025, Украина*

Рассматривается вопрос о написании и речи слов «катэдра» и «кáфедра».

Ключевые слова: катэдра, кáфедра.*Стаття постуила до редакції 14.10.2009; прийнята до друку 2.11.2009.*

Питання про написання та мовлення слів «катэдра» та «кáфедра» не є дискусійним. Вимова та написання «катэдра» залишилася в церковній літературі, діяльності та службі. Перевагу слід надати «катэдри» і ось чому.

Кáфедра, катэдра – н., ж., [грец. *καθέδρα*, лат. *kathédra*, 1) сидіння, стілець, лавка, сиділа; 2) сидіння без діла, бездіяльність; 3) лігво, нора; 4) сидяче положення пов'язане з дієсловом *καθίζομαι* – сідаю, сиджу, утвореним з префікса *κατα* – вниз і основи дієслова *ἕζομαι* – сиджу, сідаю, спорідненого з лат. *sedeo* – сиджу, праслов. «*sěděti*», укр. сидіти; рос., білорус. «кáфедра»; македон. «катэдра»; польск., чеськ., словац., верньолуж. «*Katedra*»; болг. «катэдра»; сербохорв. «кáфедра»; словен. «*Katedra*»; укр. форма «кáфедра» через російське посередництво запозичена з грец. «катэдра»; укр. форма «катэдра» запозичена з польск. та лат.; англ. «*lecture stand*», «*rostrum*», «*chair*», «*department*»,

«*faculty*»]. Словники Гр. Голоскевича та Б. Грінчєнка подають «катэдра». Означення за [1–10]:

1. У християнській церкві спеціальне підвищення для виголошення казань.
2. Посада єпископа, який керує єпархією.
3. Підвищення або поміст із похиленою дошкою, укріпленою на підвищенні, з якого доповідач, професор, викладач, промовець читає лекції, доповіді, повідомлення тощо.
4. Об'єднання професорсько-викладацького складу та науковців однієї або кількох споріднених дисциплін чи спеціальностей у вишах. Основна навчально-наукова група у вишах, що здійснює навчальну, методичну, науково-дослідну та виховну роботи, а також підготовку і підвищення кваліфікації кадрів.
5. Посада завідувача цього об'єднання.
6. Приміщення, де збираються викладачі цього об'єднання.

Література

1. **Звонська–Денисюк Л.Л.** Давньогрецька мова: Підручник. – К.: Томіріс, 1997. – 592с. – Список умовних скорочень: с. 545–548. – Давньогрецько-український словник: с. 549–580. – ISBN 5–87498–095–4.
2. **Скопенко О.І., Цимбалюк Т.В.** Сучасний словник іншомовних слів: Близько 20 тис. слів і словосполучень. – К.: Довіра, 2006. – 789с. – (Словники України). – Додатки: с. 764–785. – Бібліогр.: с. 786–788 (64 назви). – ISBN 966–507–190–4.
3. **Сліпушко О.М.** Новий словник іншомовних слів: 20 тис. слів і словосполучень. – К.: Аконтіт, 2007. – 848с. – ISBN 978–966–8001–31–4.

4. **Нечволод Л.І.** Сучасний словник іншомовних слів. – Х.: Торсінг плюс, 2007. – 768с. – ISBN 966–404–277–3; ISBN 978–966–404–277–9.
5. **Етимологічний словник української мови.** – У 7-ми том. – К.: Наук. думка, 1985. – Т.2. – 571с.
6. **Оленич Р.М., Оленич І.Р., Чернюх Б.В.** Латинська мова: Навч. посібн. – Вид. 2-ге, виправл. і доповн. – Львів: Світ, 2008. – 472с.: іл., 81 рис., 21 табл. – Римський календар: с. 379. – Латинсько-укр. словник: с. 380–462. – ISBN 978–966–603–273–0.
7. **Словник української мови.** – У 11-ти том. – 28 588 слів. – К.: Наук. думка, 1973. – Т.4. – 840с.
8. **Грінчєнко Борис.** Словарь української мови. – У 4-х том. – К.: Наук. думка, 1996. – Т.2. – 588с. – ISBN 966–00–0053–7(2); ISBN 966–00–0054–5.
9. **Голоскевич Григорій.** Правописний словник: Близько 40 тис. слів. – 13-е вид. – К.: Пульсари, 2006. – 452с. – ISBN 966–8767–34–9.
10. **Дворецкий И.Х.** Древнегреческо-русский словарь: Около 70 тыс. слов. – У 2-х том. / Под ред. С.И. Соболевского. – М.: Госиздат иностр. и национал. словарей, 1958. – Т.1. – 1043с. – Библиогр.: с. 7–8 (92 наимен.). – Условн. сокращ.: с. 10–11. – Греческ. алфавит: с. 12.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Гуцуляк Б.М. – доктор хімічних наук, професор катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Базюк Л.В. – викладач катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя по шорсткій ізотропній поверхні сталі 45 без мащення

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Досліджено інтенсивність зношування полімерного композитного матеріалу на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна під час тертя по шорсткій ізотропній поверхні без мащення. Знайдено апроксимаційні рівняння інтенсивності зношування полімерного композиту з моментами спектральної щільності шорсткої ізотропної поверхні.

Ключові слова: шорсткість, інтенсивність зношування, ізотропна поверхня, тертя, композиційний полімерний матеріал, спектральна щільність, металеве контртіло.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

Tribosurface properties of carbonplastic in friction on rough isotropic surface of steel 45 without lubrication

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The intensity of wear of polymer composite material based on polytetrafluoroethylene and carbon fiber in friction on rough isotropic surface without lubrication are investigated. Approximating equations of intensity of wear of polymer composite with moments of spectral density of rough isotropic surface are found.

Key words: roughness, intensity of wear, isotropic surface, friction, composite polymer material, spectral density, metal counterface.

Стаття поступила до редакції 15.09.2009; прийнята до друку 22.10.2009.

Вступ

Відомо, що трибоповерхневі властивості композиційних полімерних матеріалів під час тертя по металевих контртілах визначаються параметрами шорсткої поверхні, величиною навантаження пари тертя, швидкістю ковзання, температурою поверхонь тертя та середовищем, в якому відбувається динамічний контакт.

Відомо, також [1-5], що найкращий математичний опис шорсткості поверхні виконаний за допомогою теорії випадкового поля.

Завдання дослідження: знайти за методом Брандона апроксимаційні рівняння інтенсивності зношування полімерного композиту з моментами

спектральної щільності (СЩ) шорсткої ізотропної поверхні, а також проаналізувати результати та встановити мінорантні ряди впливу моментів спектральної щільності на інтенсивність зношування полімерного композиту на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна.

I. Експериментальна частина

Досліджували зносостійкість композитного матеріалу – карбопластика на основі ПТФЕ, наповненого 20% карбонізованого низькомодульного (LM) вуглецевого волокна УТМ-8, отриманого з гідратцелюлозного волокна (при термообробці за температури 1123 К в середовищі

CH₄ в присутності антипіренів Na₂B₄O₇·10H₂O та (NH₄)₂HPO₄) під час тертя та зношування без мащення на трибометрі ХТІ-72 за схемою [1-1]: торець пальчика діаметром 10±0,05 мм і висотою 15±0,1 мм – площа контртіла; контртіло було виконано порожнистим діаметром 60±0,15 мм, висотою 35±0,2 мм, товщиною робочої частини поверхні тертя 5±0,2 мм, через порожнину проходила вода, завдяки якій підтримувався заданий тепловий режим поверхні тертя; вуглецева сталь 45 термооброблена (НВ 4,6 ГПа) з початковою шорсткістю поверхні Ra₀=0,22±0,02 мкм; питоме навантаження p=3 МПа; швидкість ковзання v=1,1 м/с; температура, що була визначена термпарою ХК на відстані 1±0,05 мм від поверхні сталі 45, а величини (в mV) записувались на стрічку потенціометра КСП-4; профілограми знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр»; знімали 50-60 базових довжин профілограми під кутом 45° до напрямку ковзання поверхні сталі 45.

Шорсткість поверхні оцінювали за моментами спектральної щільності (СЩ): нульового порядку m₀, пов'язаного з висотним параметром; другого порядку m₂, пов'язаного з градієнтом поверхні; четвертого порядку m₄, пов'язаного з кривиною висот вершин ізотропної поверхні.

Інтенсивність зношування карбопластика збільшується із зростанням m₀, m₂, m₄ вихідної поверхні. На шляху тертя без мащення 0-50 км це збільшення відбувається інтенсивніше, ніж на шляху 300-400 км і залежить від природи спряженої поверхні.

Топографія поверхні спряженого металу є домінуючим фактором у визначенні величини зносу карбопластиків не тільки на початку тертя (тобто пов'язане з параметрами вихідної поверхні), але і в процесі тертя, коли спряжена поверхня твориться самим композитом.

II. Результати та обговорення

Дамо оцінку внеску моментів СЩ поверхні вуглецевої сталі 45 термообробленої (НВ 4,6 ГПа) в інтенсивність зношування карбопластика, пов'язавши рівнянням ці величини за методом Брандона (місце моментів m₀, m₂, m₄ в апроксимаційних рівняннях визначали за коефіцієнтами кореляцій між I_i та m_j).

Рівняння зв'язку інтенсивності зношування карбопластика під час тертя без мащення з моментами СЩ m₀, m₂, m₄ вихідної поверхні сталі має такий вигляд (адекватність рівнянь визначали за критерієм Фішера з рівнем значущості 0,05):

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ для шляху тертя } 0 \dots 50 \text{ км} \\ I_1 &= (1,232 + 29,74m_0 - 4,533 m_0^2)(1,194 - \\ &- 18,17m_2)(0,994 + 53,893m_4) \cdot 10^{-7}; \\ r_0 &= 0,981; r_2 = 0,958; r_4 = 0,546; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ для шляху тертя } 50 \dots 100 \text{ км} \\ I_2 &= (1,571 + 3,495m_0 - 0,497 m_0^2)(0,996 + \\ &+ 0,203m_2)(1,012 - 94,692m_4) \cdot 10^{-7}; \\ r_0 &= 0,983; r_2 = 0,930; r_4 = 0,578; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ для шляху тертя } 200 \dots 300 \text{ км} \\ I_4 &= (2,913 + 1,244 \cdot 10^2 m_2 + 2,012 \cdot 10^3 m_2^2)(0,999 + \\ &+ 1,121 \cdot 10^{-3} m_0)(1,007 - 58,403m_4) \cdot 10^{-7}; \\ r_0 &= 0,755; r_2 = 0,829; r_4 = 0,656; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ для шляху тертя } 300 \dots 400 \text{ км} \\ I_5 &= (1,33 + 4,945 \cdot 10^3 m_4 + 2,343 \cdot 10^7 m_4^2)(1,017 - \\ &- 3,178m_2)(1,021 - 24,2m_0) \cdot 10^{-7}; \\ r_0 &= 0,267; r_2 = 0,673; r_4 = 0,955, \end{aligned} \quad (4)$$

де I₁, I₂, I₄, I₅ – інтенсивності зношування композиту на шляху тертя 0...50, 50...100, 200...300 та 300...400 км відповідно в мм³/Н·м; m₀ (мкм²), m₂ (безрозмірна величина), m₄ (мкм⁻²) – моменти спектральної щільності вихідної поверхні сталі 45;

r₀, r₂, r₄ – коефіцієнти кореляцій інтенсивностей зношування композиту та моментів нульового, другого та четвертого порядку СЩ вихідної поверхні сталі відповідно.

Як видно з величин коефіцієнтів рівнянь регресії (1-4), інтенсивність зношування карбопластика суттєво залежить від моментів СЩ вихідної поверхні контртіла із сталі 45, при цьому за силою внеску моментів СЩ в інтенсивність зношування їх можна поставити у такі мінорантні ряди (оцінка за абсолютними величинами коефіцієнтів кореляцій):

$$\begin{aligned} &\text{для шляху тертя} \\ 0 \dots 50 \text{ км} & \quad E(m_0) > E(m_2) \gg E(m_4); \end{aligned} \quad (5)$$

$$50 \dots 100 \text{ км} \quad E(m_0) > E(m_2) \gg E(m_4); \quad (6)$$

$$200 \dots 300 \text{ км} \quad E(m_2) > E(m_0) \gg E(m_4); \quad (7)$$

$$300 \dots 400 \text{ км} \quad E(m_4) \gg E(m_2) > E(m_0). \quad (8)$$

Як видно із цього порівняння, на шляху тертя до 100-150 км привалює висотний параметр, при S > 150 км до 300 км – параметр, пов'язаний з градієнтом вихідної поверхні сталі, а при S > 300 км – параметр, пов'язаний з кривинами вихідної поверхні сталі. Таким чином, можна стверджувати, що при терті без мащення на формування проміжних шарів впливають в першу чергу кривини, а потім градієнт вихідної поверхні контртіла.

Рівняння зв'язку інтенсивності зношування (мм³/Н·м) на шляху тертя 300-400 км з моментами m'₀, m'₂, m'₄ СЩ поверхні контртіла із сталі 45, яка утворилася після 300 км ковзання композиту, має такий вигляд:

$$\begin{aligned} I_5 &= 1,004(1,348 + 4,44 \cdot 10^2 m'_2 + 7,632 \cdot 10^5 m'^2_2) \times \\ &\times (0,808 + 1,107 m'_0)(1,188 - 7,892 \cdot 10^3 m'_4) \cdot 10^{-7}; \\ r'_2 &= 0,937; r'_0 = 0,771; r'_4 = 0,644, \end{aligned} \quad (9)$$

Як видно із величин коефіцієнтів рівняння регресії (9), інтенсивність зношування суттєво залежить від моментів СЩ поверхні контртіла із сталі 45, що утворилася в процесі тертя, при цьому, судячи з (7), (8), (9), ця залежність підпорядкована моментам СЩ фактично хвилястої плавучої поверхні контртіла у такій послідовності: $E(m_2) > E(m_0) > E(m_4)$. Через 200 км (після 300 км) тертя інтенсивність зношування знову, як і (8), залежить від моментів СЩ поверхні, що утворилася після 300 км, так: $E(m'_4) \gg E(m'_2) > E(m'_0)$.

Висновки

Кривини у вершинах вихідної шорсткої ізотропної поверхні вуглецевої сталі 45 визначають формування поверхонь пари тертя та зносостійкість полімерного композиту на основі політетрафторетилену та карбонізованого вуглецевого волокна при умовах тертя без мащення, коли утворюється проміжна плівка на суміжних поверхнях.

Література

1. **Найяк П.Р.** Применение модели случайного поля для исследования шероховатых поверхностей // Проблемы трения и смазки. – 1971. – Т.93. – Сер. Ф. – №3. – С. 85.
2. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 1. Распределение высот вершин, средняя кривизна в вершинах, градиент поверхности // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №3. – С. 465 – 471.
3. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 2. Полная кривизна, главные кривизны и отношение главных кривизн в вершинах микронеровностей, удельная площадь гауссовской поверхности и удельный объем зазора // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №5. – С. 815 – 823.
4. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 3. Фактическая площадь контакта, коэффициент трения, термическое сопротивление, адгезионное взаимодействие с учетом деформации в зоне контакта // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №6. – С. 1010 – 1019.
5. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Топография и контактные явления анизотропных шероховатых поверхностей трения // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конфер. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». – Новочеркасск. 27-29.05.1980. – Новочеркасск: Изд-во Новочеркас. политех. ин-та, 1980. – С. 22.

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ДЖЕРЕЛОЗНАВСТВО

Українські науково-термінологічні словники, у тому числі і хемічної термінології, які знищені комуно-московським окупаційним режимом у 1933 році (після геноциду голодомором в Україні у 1932-1933 роках)

1. **Білик Я.** Політичний словник. – Харків, 1925.
2. **Булда С.** Словник будівельної термінології. – Харків, 1930.
3. **Василенко П., Шелудько І.** Словник гірничої термінології. – Харків, 1931.
4. **Веретка С.** Практичний російсько-український правничий словник. – Харків, 1926.
5. **Вовчанецький В.** Словник ботанічної термінології. – Харків, 1932.
6. **Галин М.** Російсько-український медичний словник. – К., 1928.
7. **Горещький П.** Словник термінів педагогіки, психології. – К., 1928.
8. **Дарморос М., Дарморос Л.** Словник технічної термінології. – К., 1926.
9. **Діденко О.** Російсько-український словник математичної термінології. – Запоріжжя, 1926.
10. **Дорошенко М.** та ін. Словник ділової мови. – Харків, 1930.
11. **Дубровський В.** Російсько-український технічний словник. – К., 1926.
12. **Єфремов С., Ніковський А.** Словник української мови. У 3-х том. – К., 1928.
13. **Жигадло М.** Російсько-український словник ремств, професій, підприємств. – Харків, 1929.
14. **Журківський В.** Російсько-український транспортний словник. – Харків, 1926.
15. **Зенкевич С.** Словник хемічної номенклатури (неорганічна хемія). – К., 1928.
16. **Калинович Ф.** Астрономічна термінологія і номенклатура. – К., 1930.
17. **Калинович Ф.** Словник математичної термінології. – К., 1926.
18. **Калинович Ф.** Термінологія теоретичної механіки. – К., 1926.
19. **Кисільов В.** Медичний російсько-український словник. – Одеса, 1928.
20. **Корчак-Чепурківський О.** Номенклатура хвороб. – К., 1927.
21. **Крамаревський В.** та ін. Словник медичної термінології. – К., 1931.
22. **Кривченко Г.** Словник економічної термінології. – К., 1930.
23. **Кримський А.** Російсько-український словник правничої мови. – К., 1926.
24. **Кримський А., Єфремов С.** Російсько-український словник. У 3-х том. – К., 1928.
25. **Курило О.** Словник хемічної термінології. – К., 1928.
26. **Лінкевич Є.** та ін. Російсько-український словник ділової мови. – Харків, 1926.
27. **Лоханько Ф.** Словник технічної номенклатури (мануфактурний). – К., 1928.
28. **Носов А.** Словник термінів антропогеографії. – К., 1931.
29. **Орловський В.** Російсько-український словник банкового діловодства. – Харків, 1925.
30. **Осипів М.** Російсько-український словник потрібних в діловодстві слів. – Харків, 1926.
31. **Паночіні С.** Словник біологічної термінології. – Харків, 1931.
32. **Підмогильний В.** Фразеологія ділової мови. – К., 1927.
33. **Полонський Х.** Словник природничої термінології. – К., 1928.
34. **Сабалдир П.** Словник сільськогосподарської термінології. – Харків, 1931.
35. **Свободин М.** Правничий словник. – К., 1924.
36. **Секунда Т.** Українська технічна термінологія. – К., 1919.
37. **Тимченко Є.** Історичний словник української мови. – Харків, 1932.
38. **Трихвиль Ю.** Словник технічної термінології (мірництво). – К., 1930.
39. **Туркало К.** Словник технічної термінології (Комунальне господарство). – К., 1928.
40. **Тутковський П.** Словник геологічної термінології. – К., 1923.
41. **Фаворський В.** Словник механічної термінології (силові). – К., 1929.
42. **Фаворський В.** Словник транспортної термінології. – К., 1932.
43. **Фаворський В.** Словник фізичної термінології. – К., 1932.

44. Цешківський Ф., Черняхівський О. Анатомічні назви. – К., 1925.
45. Шарлемань М. Словник зоологічної номенклатури (птахи). – К., 1927.
46. Шарлемань М., Татарко К. Словник зоологічної номенклатури (хребетні тварини). – К., 1927.
47. Шелудько І. Радіословник. – К. 1929.
48. Шелудько І. Словник виробничої термінології. – Харків, 1931.
49. Шелудько І. Словник хемічної термінології (електротехнічний). – К., 1928.
50. Шелудько І., Садовський Т. Словник технічної термінології. – К., 1928.
51. Щеголів І. Словник ентомологічної номенклатури. – К., 1918.
52. Щеголів І. Словник зоологічної номенклатури (безхребетні тварини). – К., 1928.
53. Якубський С., Якубський О. Російсько-український словник військової термінології. – Харків, 1928.
54. Якубський С., Якубський О. Російсько-український словник для військових. – Харків, 1924.
55. Яната О., Осадча Н. Словник ботанічної номенклатури. – К., 1928.

Укладачі: Сіренко Г.О., Мідак Л.Я.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140–2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хемія;
 - органічна хемія;
 - аналітична хемія;
 - фізична і колоїдна хемія;
 - хемія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохемія;
 - трибохемія;
 - хемія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хемічна технологія;
 - біоорганічна хемія (хемічні науки);
 - хемія твердого тіла (хемічні науки);
 - фізика твердого тіла (фізико-математичні науки);
 - фізика і хемія поверхні (хемічні науки);
 - фізика і хемія поверхні (фізико-математичні науки);
 - математичні методи в хемії та хемічній технології;
 - стандартизація та охорона праці в хемічній промисловості;
 - екологія;
 - методика викладання хемії;
 - українська хемічна термінологія та номенклатура
 - новітні навчальні програми з хемії;
 - новітні методи та методології наукових досліджень в хемії;
 - науково-методичні та навчально-методичні розробки з хемії та хемічної технології;
 - джерелознавство з хемії та хемічної технології;
 - відгуки та рецензії;
 - великі хеміки;
 - персоналії.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії: кафедри теоретичної і прикладної хімії, кафедри органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету; статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок),

- які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології. Вісник публікує серійні (з продовженням) статті.
- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 2008 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випуски I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.).
 - 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада тощо).
 - 1.10. Два примірника надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті. Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.opj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.
 - 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії, а за рішенням редакційної колегії – зовнішніми рецензентами. Автори – члени редколегії – публікують статті виключно за зовнішньою рецензією без експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України, Грузії та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
 - 1.12. Вісник як періодичне видання підписується до друку виключно за рішенням вченої ради університету, про що зазначається у вихідних даних.
 - 1.13. Наклад Вісника становить 300 примірників.
 - 1.14. Видавництво або університет здійснює розсилку примірників Вісника у фонди бібліотек України, перелік яких затверджено ВАК України.
 - 1.15. Редакційна колегія Вісника та видавництво гарантує повне дотримання вимог редакційного оформлення Вісника згідно з чинними державними стандартами України.
 - 1.16. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: sirenkog@rambler.ru. Tel.: 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, шрифт Times New Roman 10-12 кегль, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:

перша сторінка:

 - Коди УДК або PACS.
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.

- Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
- У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.
- Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
- Текст: використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у одну колонку розміром 160 мм.

Текст статті повинен містити такі складові частини:

- Вступ, в якому висвітлюється історія питання, огляд останніх досліджень та їх критичний аналіз, постановка проблеми, формулювання завдання та мети досліджень.
- I. Експериментальна частина, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
- II. Результати та обговорення. Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.
- Висновки та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.
- Список використаних джерел інформації: Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБИД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25 та вимог до електронних версій видання, що розміщується на сайті Національної бібліотеки ім. В.І.Вернадського НАНУ України (<http://www.nbuv.ua/>), наприклад, «Вісника Донецького університету».

Приклади оформлення бібліографічного опису у списку джерел інформації, який наводять у статті:

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

Однотомний документ

Один автор

1. Бейли Н. Статистические методы в биологии / Норман Т. Дж. Бейли; [пер. с англ. В.П. Смилги] / Под ред. и предислов. В.В. Налимова. – М.:, 1963. – 272 с. – Перевод. за вид.: STATISTICAL METHODS IN BIOLOGY by NORMAN T. J. BAILEY, M.A., D.S.C. READER in Biometry, University of Oxford (THE ENGLISH UNIVERSITIES PRESS LTD., 1959): ил., табл. – Библиогр.: с.7 (5 наимен.), с. 222 (9 наимен.). – Краткое руковод. по применению статист. формул: с. 223 – 259. – Приложения: с. 260 – 267 (5 табл.).
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. [для студ. вищ. медич. та фармацевт. заклад. освіти III-IV рівня акредит.] / Юрій Губський [Рек. Мін-вом охорони здоров'я України: протокол №1 від 10.02.2004 р.]. – [Вид. 2-ге, доопрац. та допов.]. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: ил., табл. – Бібліогр.: с. 408 – 409 (програма, тематич. план лекцій,

- тематич. план лабор. і практич. занять та перелік контр. питань з біологічної хімії). – Предмет. покажчик: с. 410-431. – ISBN 978-966-382-045-3.
- Посудін Ю.І. Біофізика рослин: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Юрій Посудін; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №1 / 11-3141 від 21.07.2003 р.]. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с.: іл., табл., портр. – Додаток: с. 241 – 247 (фізичні сталі, множники і префікси для творення кратних і часткових величин, одиниці вимірювання і розмірності фізичних величин, грецький та латинський алфавіти). – Бібліогр.: с. 248 – 252 (74 назви) та в підрядк. прим. – Реклама нових книг видавництва «Нова книга»: с. 253 – 254 (13 назв). – ISBN 966 – 7890 – 98 – 8.
 - Гродзинський Д.М. Радіобіологія: підручник [для студ. біолог. спеціальн. вищ. навч. закл.] / Дмитро Гродзинський; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №14 / 18.2 – 964 від 26.06.2001 р.]. – [2-ге вид.]. – К.: Либідь, 2001. – 448 с.: іл., табл., портр., відомості про автора. – Імен. покажчик: с. 430 – 437. – Бібліогр. в підрядк. прим. – ISBN 966 – 06 – 0204 – 9 (в опр.).
 - Ли Ч. Введение в популяционную генетику / Ч.Ч. Ли; [пер. с англ. Е.А. Салменковой, Е.Я. Тетушкина; под ред. Ю.П. Алтухова, Л.А. Животовского]. – М.: Мир, 1978. – 557 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 527 – 547 (771 наймен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
 - Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика: учебник [для студ. мед. спеціаль. вищ. учеб. завед.] / А.Н. Ремизов. – [изд. 2-е, исправ.]. – М.: Высш. шк., 1996. – 270 с.: іл., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

- Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціаль. вищ. навч. заклад.] / Л.М. Миронович, О.О. Мордашко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №1. 4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.]. – К.: Каравела, 2008. – 168 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156 – 162 (8 табл.). – ISBN 966 – 8019 – 69 – 5.

Три автори

- Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендов. студ. біолог. та природ. спеціальн. університетів] / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська; [ЦМК Мін-ва охорони здоров'я України; гриф: протокол №1 від 11.01.2002 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 776 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 762 – 775. – Контрол. Запитання: після гл. – Бібліогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
- Туркевич М.М. Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): підручник [для студ. вищих фармацев. закладів освіти та фармацев. факульт. вищих медич. заклад. освіти III-IV рівнів акредит.] / М.М. Туркевич, О.В. Владзімірська, Р.Б. Лесик; [за ред. Б.С. Зіменковського]; [Мін-во охорони здоров'я; гриф: протокол №4 від 14.10.2003 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформ. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: с. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33 – 3.

Чотири автори

- Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціаль. вищих аграр. навч. заклад.] / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]; [Мін-во аграрн. Політики України; гриф: лист № 18-2-1 / 118 від 22.06.2001 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 544 с.: іл., табл. – Контрол. питання та опис лаб. робіт у кінці розд. – Додатки: с. 510 – 529 (12 табл.). – Бібліогр.: с. 530 – 531 (41 назва). – Предмет. покажчик: с. 532 – 540. – ISBN 966 – 7890 – 46 – 5.
- Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацев. вищих навч. закладів та факульт.] / [П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін.]; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14/18-Г-593 від 27.07.2006 р.]. – [перероб. і допов.]. –

Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: с. 551 (26 назв). – 966 – 382 – 027 – 6.

- Медицинская химии: Учебник [для студ. высш. учеб. завед. III-IV уровней акред. мед., фарм., биол. и эколог. специаль.] / [В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.]; [Мин-во здравоохран. Украины; Мин-во образ. и науки Украины]; под ред. В.А. Калибачук. – [2-е изд.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с. – Переклад з укр. вид.: Медична хімія / За ред. В.О. Калібабчук. – К.: Інтермед, 2006. – Авт. указані на обороті тит. л.: іл., табл. – Вопросы и задания для самоконтроля в конце разд. – Пред. указат.: с. 394 – 399. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – ISBN 978 – 966 – 8144 – 90 – 5.

Без автора

- Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Калішченко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
- Історія біології / [автор тексту В. Ключ]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
- Токсикологія: довідник / [упорядкув., ст., пер. і прим. А.В. Шейчука]. – К.: Медицина, 2007. – 542, [1] с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 978 – 966 – 349 – 045.

Багатотомний документ

- Історія Національної академії наук України: в 2-х ч. / [упоряд. Л.М. Яременко та ін.]; НАУ України, Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, Ін-т архівознав., Ін-т укр. археографії та джерелознав. ім. М.С. Грушевського. – К.: Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, 2007. – (Джерела з історії науки України). – Бібліогр. в підпорядк. прим. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4254 – 8.
Ч. 2: Додатки. – 2007. – 573, [1] с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 346 – 370 (2046 назв). – Імен. покажч.: с. 529 – 554. – Геогр. покажч.: с. 555 – 565. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4256 – 5 (в опр.).
- Кучерявенко М.П. Курс генетики: Особлива частина: в 6 т. / Микола Кучерявенко. – Харків: Фоліо, 2002. – ISBN 966 – 957 – 54 – 6 – X.
Т.4: Молекулярна генетика. – 2007. – 534 с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 966 – 8467 – 91 – 4 (в пер.).
- Жлуктенко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 / 18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966 – 574 – 265 – 5.

Матеріали симпозіумів, конференцій, семінарів і з'їздів

- Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу: матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників ["Молодь України і аграрна реформа"], (Харків, 11-13 жовт. 2000 р.) / М-во аграр. політики, Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва; редкол.: В. М. Нагаєв [та ін.]. – Х.: Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2000. – 167 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці доп. – ISBN 966-7392-31-7.
- Кібернетика в сучасних економічних процесах: зб. текстів виступів на республік. міжвуз. наук.-практич. конф. / Держкомстат України, Ін-т статистики, обліку та аудиту. – К.: ІСОА, 2002. – 147 с.: іл., табл. – ISBN 966-8059-08-5.
- Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трошенко. – К.: НАН України, Ін-т пробл. міцності, 2000. – С. 559 – 956, XIII, [2] с. — (Ресурс 2000). – Текст парал.: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці доп.
- Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій = Problems of mechanics and strength of structures: зб. наук. пр. / наук. ред. В. І. Моссаковський. – Дніпропетровськ:

Навч. кн., 1999. – 215 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7056-81-3.

5. Ризикологія в економіці та підприємстві : зб. наук. праць за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., 27-28 берез. 2001 р. / М-во освіти і науки України, Держ. податк. адмін. України [та ін.]; редкол.: О. Д. Шарапов (голов. ред.) [та ін.]. – К.: КНЕУ: Акад. ДПС України, 2001. – 452 с. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7257-60-6.

Тези доповідей

1. Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар. наук. конгрес укр. істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес. 2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С. 23-26.

Препринти

1. Шилев Б. А. Расчеты параметров радиационного повреждения материалов нейтронами источника ННЦ ХФТИ/ANL USA с подкритической сборкой, управляемой ускорителем электронов / Шилев Б. А., Воеводин В. Н. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2006. – 19 с.: ил., табл. – (Препринт / НАН Украины, Нац. науч. центр "Харьков. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2006-4). – Библиогр.: с. 18-19 (23 назв.).
2. Панасюк М. І. Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / Панасюк М. І., Скорбун А. Д., Сплошной Б. М. – Чернобыль : Ін-т пробл. безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7, [1] с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Ін-т пробл. безпеки АЕС; 06-1). – Бібліогр.: с. 8.

Словники та довідники

1. Географія: словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х.: Халімон, 2006. – 175, [1] с.: табл. – Алф. покажч. ст.: с. 166-175. – ISBN 978-966-2011-05-0.
2. Тимошенко З. І. Болонський процес в дії: слов.-довід. основ. термінів і понять з орг. навч. процесу у вищ. навч. закл. / З. І. Тимошенко, О. І. Тимошенко; Європ. ун-т. – К.: Європ. ун-т, 2007. – 57 с.: табл. – ISBN 966-301-090-8.
3. Українсько-німецький тематичний словник = Ukrainisch-deutsches thematisches Wörterbuch : [близько 15 000 термінів / уклад. Н. Яцко та ін.]. – К.: Карпенко, 2007. – 219 с. – ISBN 966-8387-23-6.
4. Європейський Союз: словник-довідник / [ред.-упоряд. М. Марченко]. – 2-ге вид. – К.: К.І.С., 2006. – 138 с.: іл., табл. – ISBN 966-8039-97-1.

Атласи

1. Україна: екол.-геогр. атлас: присвяч. всесвіт. дню науки в ім'я миру та розв. згідно з рішенням 31 сесії ген. конф. ЮНЕСКО / [наук. редкол.: С. С. Куруленко та ін.]; Рада по вивч. продукт. сил України НАН України [та ін.]. – К.: Варта, 2006. – 217, [1] с.: іл., табл., портр., карти. – ISBN 966-585-199-3 (в опр.).
2. Анатомія пам'яті: атлас схем і рисунків провід. шляхів і структур нервової системи, що беруть участь у процесах пам'яті : посіб. для студ. та лікарів / О.Л. Дроздов, Л. А. Дзяк, В. О. Козлов, В. Д. Маковецький. – 2-ге вид., розшир. та доповн. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 218 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 217-218. – ISBN 966-7985-93-8.
3. Куерда Х. Атлас ботаніки / Хосе Куерда; [пер. з ісп. В. Й. Шовкун]. – Х.: Ранок, 2005. – 96 с.: іл. – Алф. покажч.: с. 94-96. – ISBN 966-672-178-3.

Законодавчі та нормативні документи

1. Кримінально-процесуальний кодекс України : за станом на 1 груд. 2005 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2006. – 207 с. – (Бібліотека офіційних видань). – ISBN 966-611-412-7.
2. Медична статистика: зб. нормат. док. / упоряд. та голов. ред. В. М. Заболотько; М-во охорони здоров'я України, Голов. упр. охорони здоров'я та мед. забезп. м. Києва, Київ.

міськ. наук. інформ.-аналіт. центр мед. статистики. – К.: МНІАЦ мед. статистики: Медінформ, 2006. – 459 с.: табл. – (Нормативні директивні правові документи). – ISBN 966-8318-99-4 (в опр.).

3. Експлуатація, порядок і терміни перевірки запобіжних пристроїв посудин, апаратів і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н ЕЕ 39.501:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – VI, 74 с.: іл., табл. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція). – Бібліогр.: с. 73.

Стандарти

1. Графічні символи, що їх використовують на устаткуванні. Показчик та огляд (ISO 7000:2004, IDT): ДСТУ ISO 7000: 2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – IV, 231 с.: табл. – (Національний стандарт України).
2. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 2005-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с.: табл. – (Національні стандарти України). – Текст: нім., англ., фр., рос., укр.
3. Вимоги щодо безпечності контрольно-вимірального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабораторних центрифуг (EN 61010-2-020:1994, IDT): ДСТУ EN 61010-2-020:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 18 с.: табл. – (Національний стандарт України).

Каталоги

1. Межгосударственные стандарты: каталог: в 6 т. / [сост. Ковалева И. В., Павлюкова В. А.; ред. Иванов В. Л.]. – Львов: НТЦ "Леонорм-стандарт, 2006 – . – (Серия "Нормативная база предприятия"). – ISBN 966-7961-77-X. Т. 5. – 2007. – 264 с. – ISBN 966-7961-75-3. Т. 6. – 2007. – 277 с.: табл. – Библиогр.: с. 277 (6 назв.). – ISBN 966-7961-76-1.
2. Пам'ятки історії та мистецтва Львівської області: каталог-довідник / [авт.-упоряд. М. Зобків та ін.]; Упр. культури Львів. облдержадмін., Львів. іст. музей. – Львів: Новий час, 2003. – 160 с.: іл., табл. – ISBN 966-96146-0-0.
3. Університетська книга: осінь, 2003: [каталог]. – [Суми: Унів. кн., 2003]. – 11 с.: іл.
4. Горницкая И.П. Каталог растений для работ по фитодизайну / Горницкая И. П., Ткачук Л. П.; Донец. ботан. сад НАН Украины. – Донецк: Лебедь, 2005. – 228 с., [4] л. ил.: табл. – Библиогр.: с. 226-227 (28 назв.). – Алф. указ. рус. и латин. назв. растений: с. 181-192. – ISBN 966-508-397-X (в пер.).

Бібліографічні покажчики

1. Куц О.С. Бібліографічний покажчик та анотації кандидатських дисертацій, захищених у спеціалізованій вченій раді Львівського державного університету фізичної культури у 2006 році: спец. 24.00.01 – олімп. і проф. спорт, 24.00.02 – фіз. культура, фіз. виховання різних груп населення, 24.00.03 – фіз. реабілітація / О. Куц, О. Вацеба; Львів. держ. ун-т фіз. культури. – Львів: Укр. технології, 2007. – 74 с.: табл. – Текст: укр., рос., англ.
2. Систематизований покажчик матеріалів з кримінального права, опублікованих у Віснику Конституційного Суду України за 1997-2005 роки / М-во внутр. справ України, Львів. держ. ун-т внутр. справ; [уклад. Кириш Б. О., Потлань О. С.]. – Львів: Львів. держ. ун-т внутр. справ, 2006. – 11 с. – (Серія: Бібліографічні довідники; вип. 2).

Дисертації

1. Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.03.02 / П.П. Петров; Київ. техн. ун-т. – Захищена 09.12.2005; Затв. 09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 240-276 (320 назв.).

Автореферати дисертацій

1. Новосад І.Я. Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.08 "Технологія машинобудування" / І. Я. Новосад; Тернопіль. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя. – Тернопіль, 2007. – 20, [1] с., вкл. обкл.: іл. – Бібліогр.: с. 17-18.
2. Нгуен Ші Данг. Моделювання і прогнозування макроекономічних показників в системі підтримки прийняття рішень управління державними фінансами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.06 "Автоматиз. системи упр. та прогрес. інформ. технології" / Нгуен Ші Данг; Нац. техн. ун-т України "Харків. політехн. ін-т". – К., 2007. – 20 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 17-18.

Складові частини книги, періодичного, продовжуваного видання, збірника, журналу

1. Козіна Ж. Л. Теоретичні основи і результати практичного застосування системного аналізу в наукових дослідженнях в області біології / Ж. Л. Козіна // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 6. – С. 1 –18, 35 –38. – Бібліогр.: с. 38 (10 назв).
2. Гранчак Т. Інформаційно-аналітичні структури бібліотек в умовах демократичних перетворень / Тетяна Гранчак, Валерій Горючий // Бібліотечний вісник. – 2006. – № 6. – С. 14-17.
3. Валькман Ю. Р. Моделирование НЕ-факторов – основа интеллектуализации компьютерных технологий / Ю. Р. Валькман, В. С. Быков, А. Ю. Рыхальский // Системні дослідження та інформаційні технології. – 2007. – № 1. – С. 39 – 61. – Библиогр.: с. 59 – 61 (15 назв).
4. Ма Шуїн. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуїн // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Бібліогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсеєнко, Г. І. Баторшина [та ін.] // Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. – 2007. – № 1. – С. 25 – 29. – Бібліогр.: с. 29.
6. Валова І. Нові принципи угоди Базель II / І. Валова; пер. з англ. Н. М. Середи // Банки та банківські системи. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 13 – 20. – Бібліогр.: с. 20.
7. Зеров М. Поетична діяльність Куліша // Українське письменство ХІХ ст. Від Куліша до Винниченка: (нариси з новітнього укр. письменства): статті / Микола Зеров. – Дрогобич, 2007. – С. 245 –291.
8. Третьяк В. В. Возможности использования баз знаний для проектирования технологии взрывной штамповки / В. В. Третьяк, С. А. Стадник, Н. В. Калайтан // Современное состояние использования импульсных источников энергии в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф, 3–5 окт. 2007 г.: тезисы докл. – Х., 2007. – С. 33.
9. Чорний Д. Міське самоврядування: тягарі проблем, принади цивілізації / Д. М. Чорний // По лівий бік Дніпра: проблеми модернізації міст України: (кінець ХІХ – початок ХХ ст.) / Д. М. Чорний. – Х., 2007. – Розд. 3. – С. 137 – 202.
10. Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58. – Бібліогр.: с. 58 (10 назв).
11. Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Питання історії України. Історико-культурні аспекти: Зб. наук. праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72-79.
12. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 – 108.
13. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. – 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
14. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. – № 1. – С. 136 – 147.
15. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. – 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Електронні ресурси

1. Богомольний Б. Р. Медицина екстремальних ситуацій : навч. посіб. для студ. мед. вузів III–IV рівнів акредитації / Б.Р. Богомольний, В.В. Кононенко, П.М. Чуєв. – 80 Min / 700 MB. – Одеса: Одес. мед. ун-т, 2003. – (Бібліотека студента-медика = Medical student's library: започатк. 1999 р.) – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. – Назва з контейнера.
2. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр. перепису населення 2001 р. / Держ. ком. статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – (Всеукр. перепис населення, 2001). – Систем. вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул. екрану.
3. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм. Укранознав. Самвидав. 1988-2000 р.р. Вип 1-4 / Ред. альм. М.І.Жарких. – Електрон. текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – Систем. вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул. екрану.
4. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культурі та освіті: (Підсумки 10-ї Міжнар. конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О. Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл. Вісн. – 2003. – №4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>
5. Форум: Електрон. інформ. бюл. – 2005. № 118 – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html>. – Заголовок з екрану.

Посібники

1. Система оперативного управління підприємством «GroosBeeXXI» Версія 3.30. Рук. користувача. Ч.5, гл.9. Підсистема учета производства / Сост. С. Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с: ил., табл. – Библиогр.: с. 166-180 (240 наим.).

Звіт про науково-дослідну роботу

1. Проведение испытаний и исследований теплотехнических свойств камер КХС-2-12-В3 и КХС-2-12-КЗЮ: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва на винаходи

1. Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ НОЗК7/02 / В.Г.Петров. –№4653428/21; Заявл. 23.03.92; Опубл. 30.03.93, Бюл. № 13. – 4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Масильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКИ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сиренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свидерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКИ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. – №721205; Заявл. 09.04.85; Опубл. 22.06.86, НКІ 355/68. – 3 с.

Збірники наукових праць

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце ст.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. Наук.праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свидерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38: ил., табл. – Библиогр.: с. 38 (15 наимен.).

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків; Івано-Франківськ тощо.

Після літератури подаються

- **Відомості про автора (авторів):** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail, інші дані про автора для зацікавлення читачів.
 - **Рецензент:** Прізвище, ініціали, вчене звання, науковий ступінь, посада, установа. Наприклад: Сіренко Г.О., професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
- Зауваги до тексту:**
- У **назві статті** не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
 - **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
 - **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
 - **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заглавної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
 - **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt, товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.
 - **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції.

Рис. 2. – Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Таблиця 1. Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Зауваження:

- У тексті статті посилаються: рис. 1; рис. 1-3, рис. 1,2; рис. 1.4,6-8; табл. 1; табл. 2-4, табл. 1.5; табл. 3.4.7-9.
- Якщо табл. 1 переноситься на наступну сторінку, то переносять і її назву у формі:
Продовження табл. 2.

При цьому повторюється головка таблиці.

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

3. Електронна версія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Вип. V (2008) прийнята до загальнодержавного електронного депозитарію наукових видань для зберігання в Національній бібліотеці України імені В.І. Вернадського і представлена на порталі наукової періодики НАНУ.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

Є.Р. Лучкевич, М.Г. Мокляк. І. Особливості механізму реакції діазотування ароматичних амінів (огляд).....	4
А.С. Федорів, Б.Л. Литвин. Використання продуктів хемічної модифікації рослинних олій як альтернатива нафтової сировини (огляд).....	24

АНАЛІТИЧНА ХЕМІЯ

О.М. Верста-Ядлош, М.В. Копилюк, В.В. Левінський. Мінеральні води Закарпаття та їх газовий склад.....	29
---	----

ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХЕМІЯ

А.О. Шийчук, Г.О. Сіренко. Спектральні зміни катйонного барвника метиленовий синій під час взаємодії із карбоксиметилцелюлозою.....	34
---	----

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець. Вплив вмісту компонентів композиційного полімерного матеріалу на основі політетрафторетилену на його механічні властивості.....	39
---	----

ХЕМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

С.А. Курта, В.С. Курганський, М.С. Курта, О.Л. Воронич, Н.І. Неспляк. Властивості полімерних композицій на основі емульсійного полівінілхлориду.....	46
--	----

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик. Взаємодія поверхні CdTe змінної кристалографічної орієнтації з розчинами на основі I ₂ та H ₂ O ₂ -HI.....	51
---	----

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, І.В. Мазепа. Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Фізичні методи дослідження речовин» (для студентів спеціальності «Хемія»).....	63
---	----

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин. Фізична хемія: 1. Хемічна термодинаміка (курс лекцій): 5. Теоретичні основи та прикладні аспекти теплоємності.....	72
--	----

УКРАЇНСЬКА ХЕМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Історія вживання літери [r] в українській науковій термінології.....96

Г.О. Сіренко, Б.М. Гуцуляк, Л.В. Базюк. Катедра чи кафедра?.....102

ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис. Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя по шорсткій ізотропній поверхні сталі 45 без мащення.....104

ДЖЕРЕЛОЗНАВСТВО

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак. Українські науково-термінологічні словники, у тому числі і хемічної термінології, що знищені комуно-московським окупаційним режимом у 1933 році (після геноциду голодомором в Україні у 1932-1933 роках).....107

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....109

CONTENT

ORGANIC CHEMISTRY

Ye.R. Luchkevych, M.G. Moklyak. Characteristics of mechanism of diazotization reaction of aromatic amines (review).....4

A.S. Fedoriv, B.L. Lytvyn. Using of products of chemical modification of vegetable oils as alternative of oil raw material (review).....24

ANALITICAL CHEMISTRY

O.M. Versta-Yadlosh, M.V. Kopylyuk, V.V. Levinsky. Mineral waters of Zakarpathian and their gas contains.....29

PHYSICAL AND COLLOIDAL CHEMISTRY

A.O. Shyichuk, H.O. Sirenko. Alternations in Spectra of Cationic Dye Methylene Blue Due to Interactions between the Dye and Carboxymethyl Cellulose.....34

COMPOSITE MATERIALS

H.O. Sirenko, L.Ya. Midak, I.V. Kravets'. The Influence of components' concentration of composite material based on polytetrafluoretylene on its mechanical properties.....39

CHEMICAL TECHNOLOGY

S.A. Kurta, V.S. Kurgansky, M.S. Kurta, A.L. Voronych, N.I. Nesplyak. Properties of polymeric compositions based on emulsion polyvinylchloride.....46

CHEMISTRY OF SOLID STATE

V.G. Ivanits'ka, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk. Interaction of the different orientated CdTe single crystal surfaces with the solutions based on I₂ and H₂O₂-HI.....51

CURRICULUMS OF CHEMISTRY

H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, I.V. Mazepa. Curriculum of deep study of course "Physical methods of research of matters" (for the students of speciality "Chemistry").....63

APPLIANCES

H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, O.V. Kuzyshyn. Physical chemistry:
1. Chemical thermodynamics (course of lectures):
5. Theoretical bases and applied aspects of heat capacity.....72

UKRAINIAN CHEMICAL TERMINOLOGY AND NOMENCLATURE

H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn. The history of applying of letter [r] in Ukrainian scientific terminology.....	96
H.O. Sirenko, B.M. Guculyak, L.V. Bazyuk. Cathedra or кафедра?.....	102

TRIBOSURFACE PHENOMENA

H.O. Sirenko, L.M. Soltys. Tribosurface properties of carbonplastic in friction on rough isotropic surface of steel 45 without lubrication	104
--	-----

KNOWLEDGE OF SOURCES

H.O. Sirenko, L.Ya. Midak. Ukrainian scientific-terminological dictionaries, including chemical terminology which destroyed by komuno-moscow occupation regime in 1933 year (after the genocide by holodomor in Ukraine in 1932-1933 years).....	107
--	-----

RULES FOR AUTHORS	109
--------------------------------	-----

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Наукове видання

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск VII. 2009.
Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).
Тел. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

NEWSLETTER
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk
Herald. Chemistry. Part VII. 2009.
Published since 1995

Editorial address:
Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.
Tel. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування
Катедра теоретичної і прикладної хемії,
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна.
E-mail: sirenkog@rambler.ru

Correspondence
Department Theoretical and Applied Chemistry,
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.
E-mail: sirenkog@rambler.ru

Головний редактор: Миرونюк І.Ф.
Старший редактор: Головчак В.
Літературний редактор: Сіренко Г.О.
Відповідальний за випуск: Солтис Л.М.
Комп'ютерний набір: автори статей.
Правка і верстка: Солтис Л.М.
Технічний редактор: Кузишин О.В.
Коректор: Гриців Н.

Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора Сіренка Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.
Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Передполіграфічна підготовка – Солтис Л.М.
Підписано до друку 10.11.2009 р. Формат 60×84/8. Папір офсетний.
Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. – 14,3. Замов. 28. Наклад 100 примір.

Видавець
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2718 від 12.12.2006.

НБ ПНУС



765172