Неорганическая химия, ч. II

Основные разделы:

-физико-химический анализ;

-комплексные (координационные) соединения;

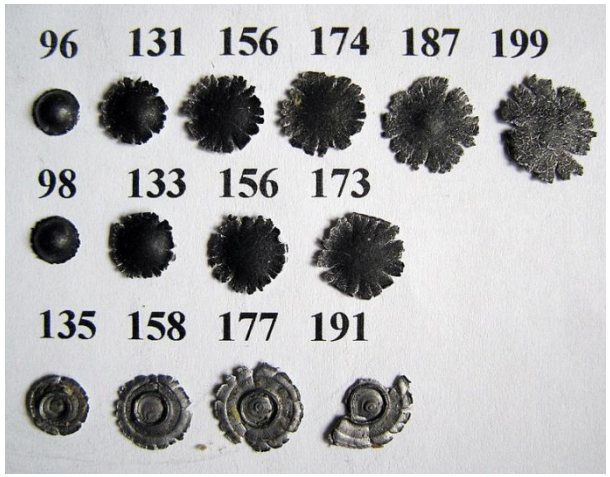
-ПЗ и ПС Д.И. Менделеева (включая химию элементов)

Основные понятия химии

Что такое химия?

<u>Тезис:</u> *химия – наука о превращениях вообще*.

Это так? Давайте превратим во что-нибудь некое свинцовое тело. Например, расплющим его. Это химия? Конечно, нет. (Наш тезис “не катит”.)



Подметим, что химические превращения всегда протекают по основному стехиометрическому закону.

“Количества вступивших в реакцию веществ относятся друг к другу, а также к образовавшимся количествам продуктов как стехиометрические коэффициенты реакции.”

Эти отношения сводятся к отношениям целых чисел. Например,

$$10[Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6] + 1176KMnO_4 + 2798HNO_3 =$$
$$= 35K_2Cr_2O_7 + 420CO_2 + 1106KNO_3 + 1176Mn(NO_3)_2 + 1879H_2O.$$

(*коэффициенты могут быть большими!*)

Вопросы:

I. Есть реакция: $Bi^{209} + p \rightarrow Po^{209} + n$ *Это химическая реакция?*

II. $2YCl_{3\ (3CaCl2)} \rightarrow 6Cl_{Cl} + 2Y_{Ca} + V_{Ca}$ *Это химическая реакция?*

III. $C_{алмаз} \rightarrow C_{графит}$ *или* $C_{60} \rightarrow 60C_{графит}$ *Это химические реакции?*

IV. $H_2O_{(лёд)} \rightarrow H_2O_{(вода)}$ *Это химическая реакция?*

Основная задача химии – изучить возможности и закономерности таких превращений веществ, которые сопровождаются перераспределением электронной плотности в веществе, т.е – образованием или ***изменением химических связей***.

Эти новые химические связи, которые являются однотипными для большого (макроскопического) числа частиц, приводят к определенной пространственной организации вещества. Такая пространственная организация называется ***строением вещества.***

Пространственная организация вещества – т.е., его строение – определяет все свойства этого вещества. Таким образом, возникает связь

химическая связь ↔ строение → свойства вещества

Зададимся вопросом: “Варьированием каких внешних величин и как можно добиться изменения характера химического взаимодействия веществ в равновесном состоянии (область термодинамики)?”

Задача физико-химического анализа (ФХА) состоит в установлении зависимости свойств равновесной системы, а значит, – и строения, и химических связей в веществе – от параметров состояния.

ФХА – совокупность методов, позволяющих установить взаимосвязь между условиями и свойствами. Свойства отражают характер физико-химического взаимодействия вещества.

Физико-химический анализ (ФХА)

ФХА основан на построении и геометрическом анализе диаграмм состояния и диаграмм состав-свойство.

О понятиях ФХА:

Система – совокупность тел, находящихся во взаимодействии между собой и отделенных от окружающей среды.

***Компонентом* или же *составляющей* системы** называют макроскопическую совокупность частиц вещества, которые могут быть экспериментально зафиксированы и однозначно охарактеризованы как самостоятельные частицы определенного состава и строения. Все частицы этой совокупности имеют одинаковые свойства и одинаково проявляют себя в различных экспериментальных ситуациях.

Независимые компоненты – такие компоненты (составляющие), которых достаточно для формирования всех

Фаза – совокупность таких гомогенных тел системы, которые характеризуются одинаковыми свойствами и находятся в состоянии равновесия. При этом требуется, чтобы объемные свойства доминировали над поверхностными.

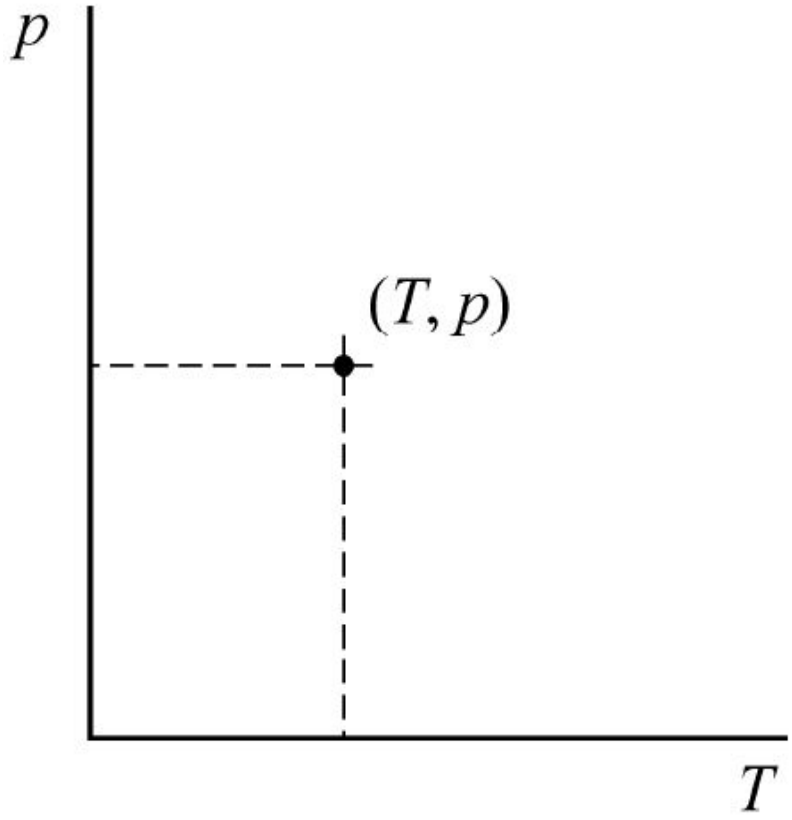
Фазовые равновесия в однокомпонентной системе

В качестве переменных величин, которые определяют состояние термодинамической системы (переменных состояния) при отсутствии силовых полей, чаще всего выбирают температуру - T, давление - P и состав (составы) – x (x_i, x_j, …).

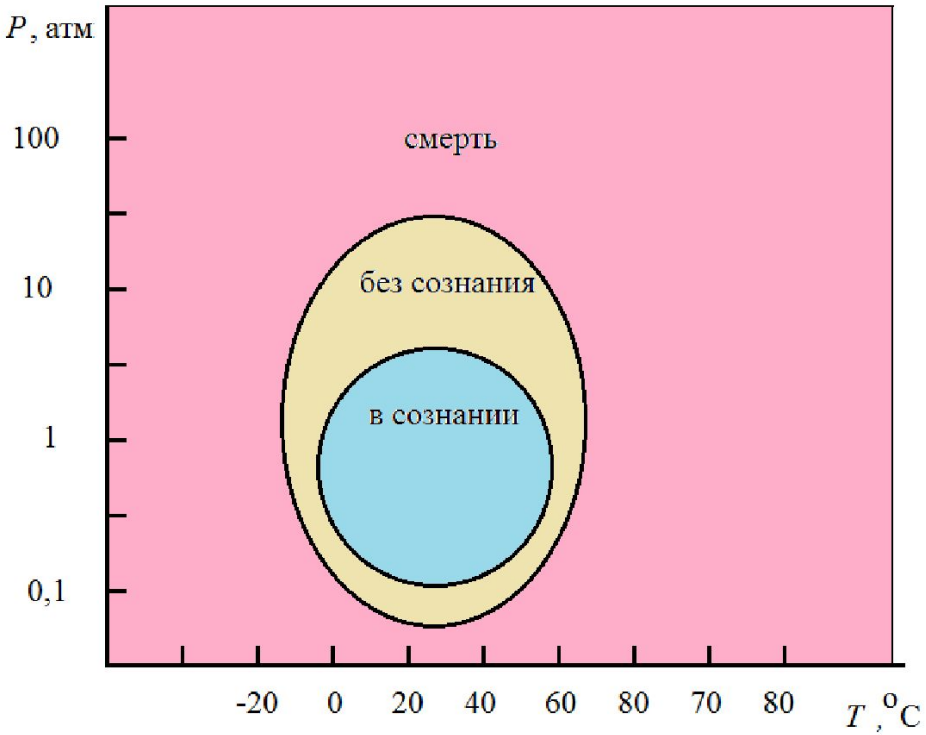
Разумеется, что для системы, содержащей один компонент, состав остается постоянным, поэтому каждое ее состояние можно описать, задавая пару величин *(T, p)*. Обе переменные состояния принимают положительные значения. Тогда каждому состоянию можно поставить в соответствие точку, лежащую в положительном квадранте плоскости, на которой (на плоскости) введена декартова система координат с осями *T и p*.

Этот квадрант плоскости назовем *пространством состояний* однокомпонентной системы. В пространстве состояний каждой фазе соответствует область, то есть множество точек, изображающих равновесные состояния, при которых существует данная фаза.

Пространство состояний в однокомпонентной системе



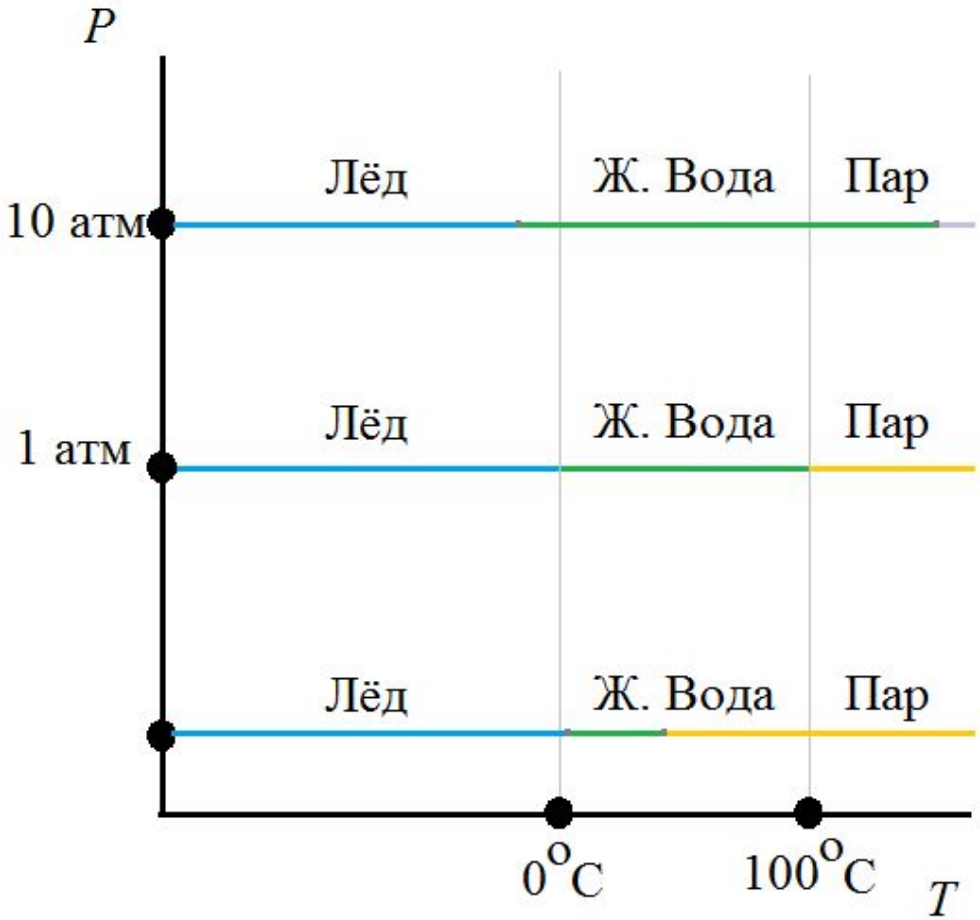
Наглядная аналогия с “состояниями” человека при наложении определенных температур и давлений



Пресс для коррекции формы человека и “область существования человека” под таким прессом (фактически – диаграмма состояний человека)

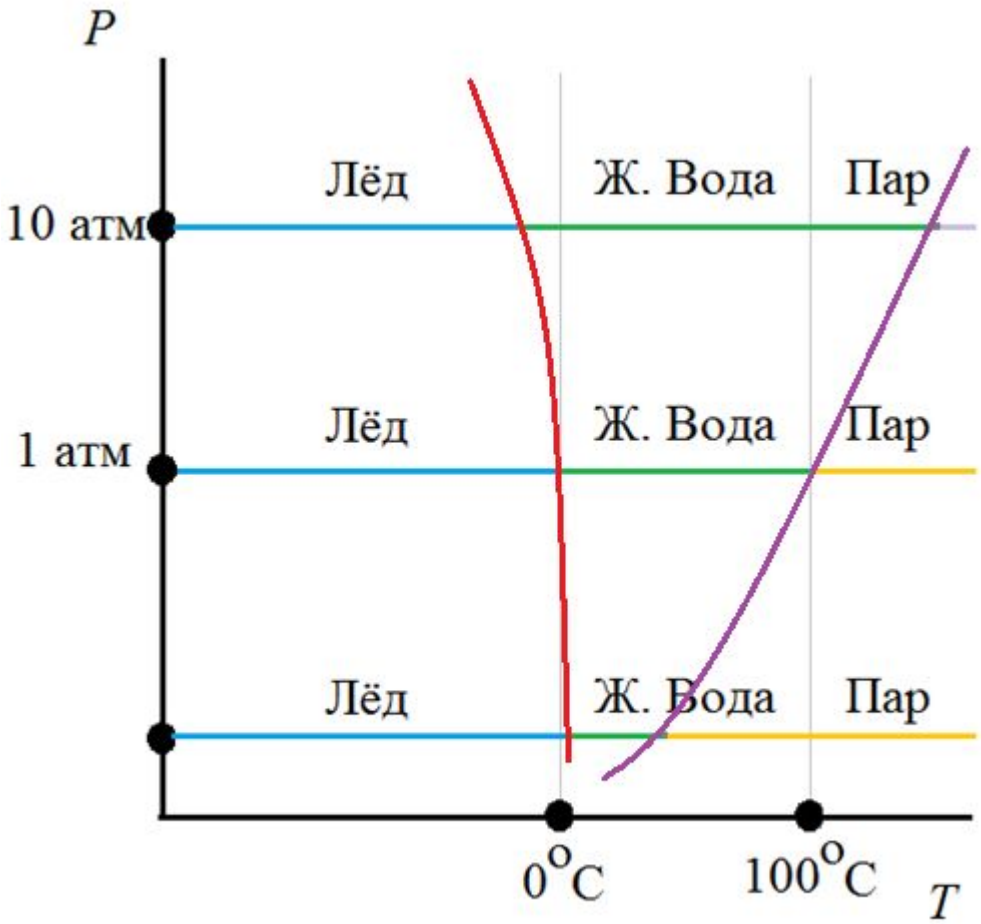
Пространство состояний в однокомпонентной системе

Изобары существования фаз воды при различных температурах (область умеренных температур и давлений)

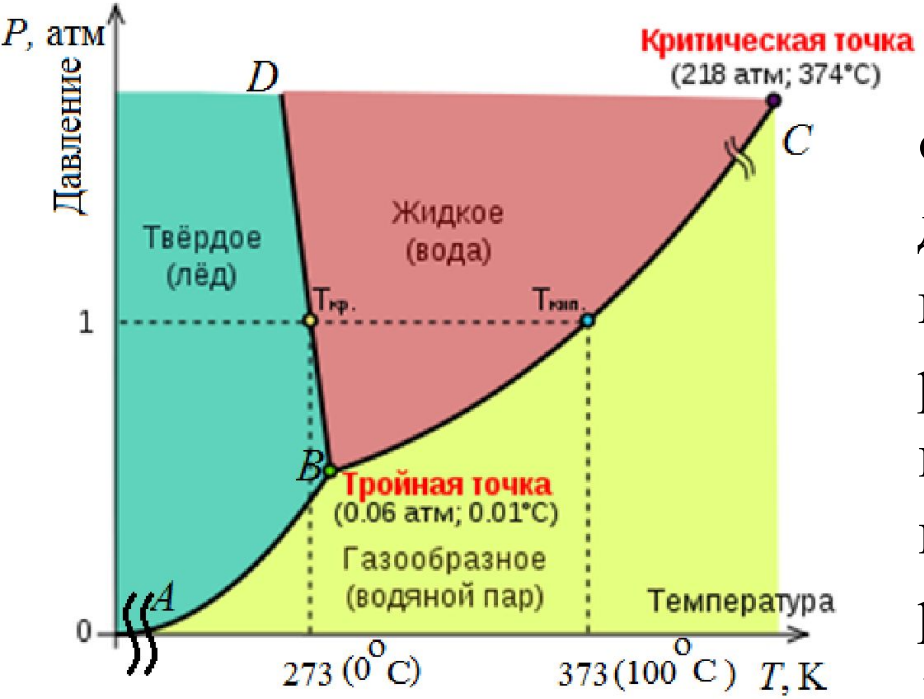


Пространство состояний в однокомпонентной системе

Изобары существования фаз воды при различных температурах (область умеренных температур и давлений)



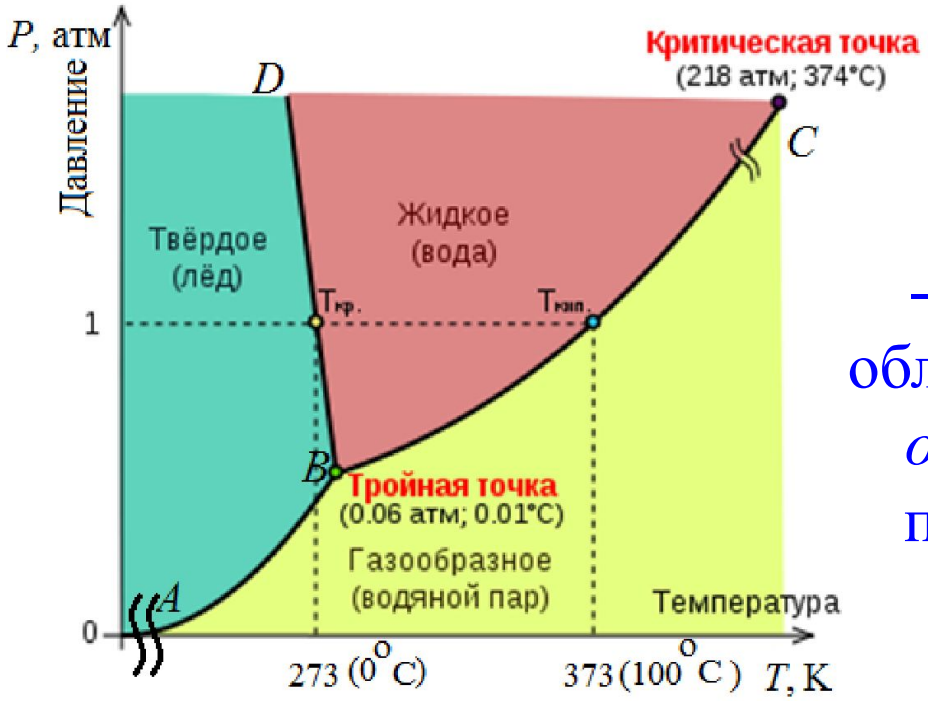
Фазовая диаграмма воды (умеренные температуры и давления)



Фазовая диаграмма (ФД) или **диаграмма состояний** – графическое отображение равновесного состояния системы при условиях, отвечающих координатам каждой рассматриваемой точки на диаграмме (эти точки носят название **фигуративных точек**).

Обычно координатами ФД являются термодинамические параметры (корректнее – переменные): температура, давление и – для многокомпонентных систем – состав системы.

Фазовая диаграмма воды (умеренные температуры и давления)



На любой фазовой диаграмме имеются:

- состояния *существования* фаз и области *существования* фаз (синоним: *область гомогенности*) – области, помеченные зеленой, пурпурной и желтой заливками на рис.),

- состояния *сосуществования* фаз и области *сосуществования* фаз (для одно-компонентной системы для равновесия двух фаз вырождаются в *линии* и для сосуществования трех фаз - в *точки*), кривая *AB* отражает температурную зависимость давления над льдом, *BC* – аналогичную зависимость давления над жидкой H_2O, *BD* – линию плавления/кристаллизации воды под давлением;

-тройные и критические точки.

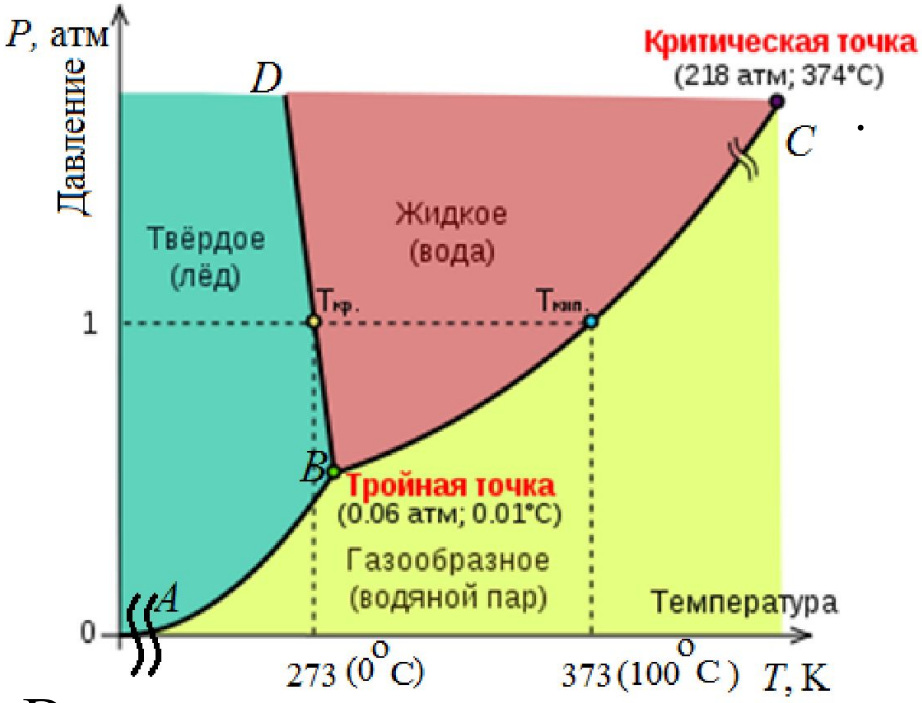
Кроме того, м.б. отображены линии метастабильного равновесия (это – на семинарах).

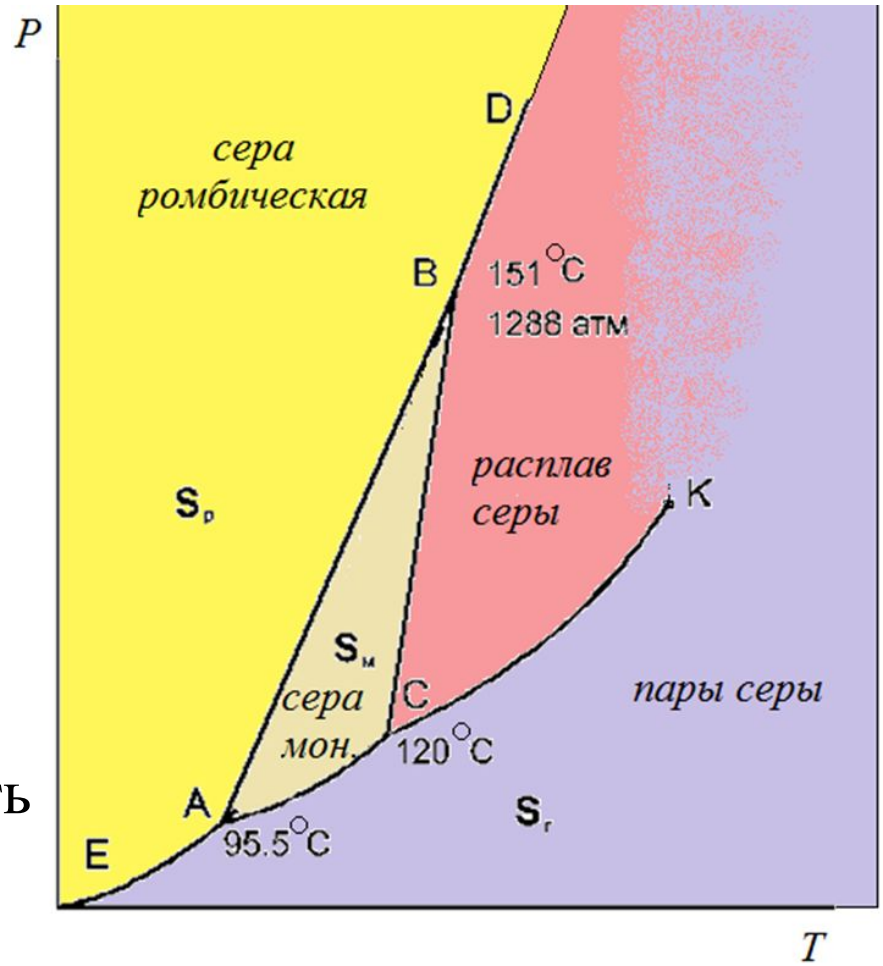
Принципы, положенные в основу ФХА и построения фазовых диаграмм (принципы Курнакова)

Принцип непрерывности: если в системе не образуются новые фазы или не исчезают существующие, то при непрерывном изменении параметров системы свойства отдельных фаз и свойства системы изменяются непрерывно.

Принцип соответствия: каждому комплексу фаз соответствует определённый геометрический образ на фазовой диаграмме (а также - на диаграмме состав-свойство.

Фазовые диаграммы воды и серы (умеренные *P* и *T*)

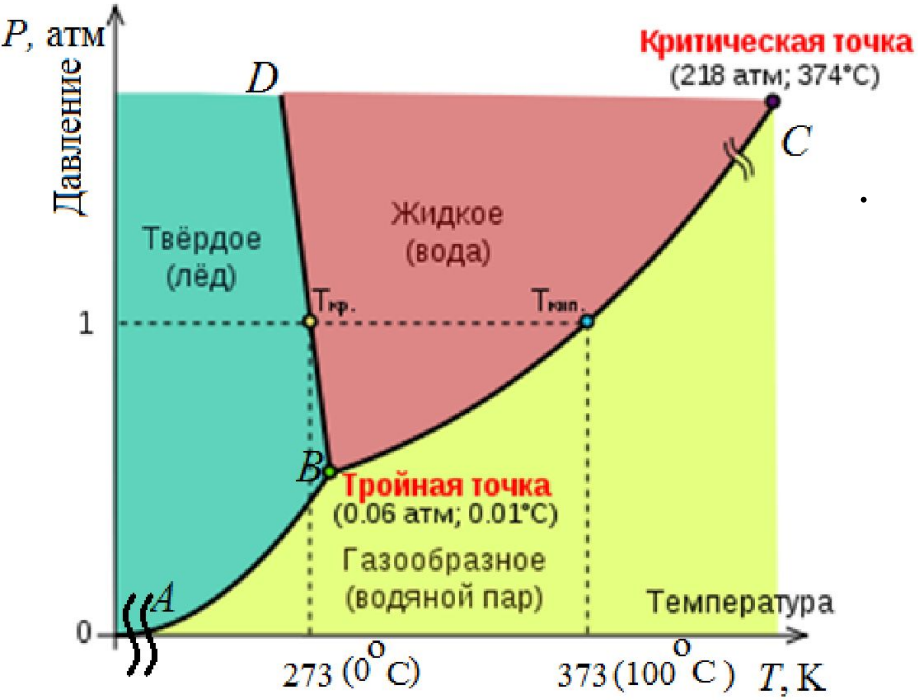




Вопросы:

1) – а почему лед можно расплавить под давлением, а сера ведёт себя противоположно – жидкая сера кристаллизуется при возрастании *P*?

2) – и почему линии двухфазного сосуществования Тв⇔Пар и Ж⇔Пар являются всегда возрастающими (при увеличении давления всегда выделяется конденсированная фаза)?



Еще вопрос:

3) – отрицательный наклон линии Тв⇔Ж (здесь – BD) всегда коррелирует с тем, что твердое тело всплывает на жидкости (как лёд на воде), а при положительном наклоне твердое тело тонет. Почему?

Для ответа проведём т/д анализ. При сосуществовании двух фаз однокомпонентной системы их величины энергии Гиббса совпадают. Далее, из термодинамики, известно, что $dG = -SdT + VdP$. Или для фазы “′” $dG' = -S'dT + V'dP$ и для фазы “″” $dG'' = -S''dT + V''dP$

В этих выражениях S и V – мольные величины! При равновесии этих фаз $dG' = dG''$. Тогда

$$(S'' - S')dT = (V''-V')dP. \qquad (1)$$

Обозначим $\Delta S = S'' - S'$ и $\Delta V = V''-V'$. Подставляя ΔS и ΔV в (1) получаем

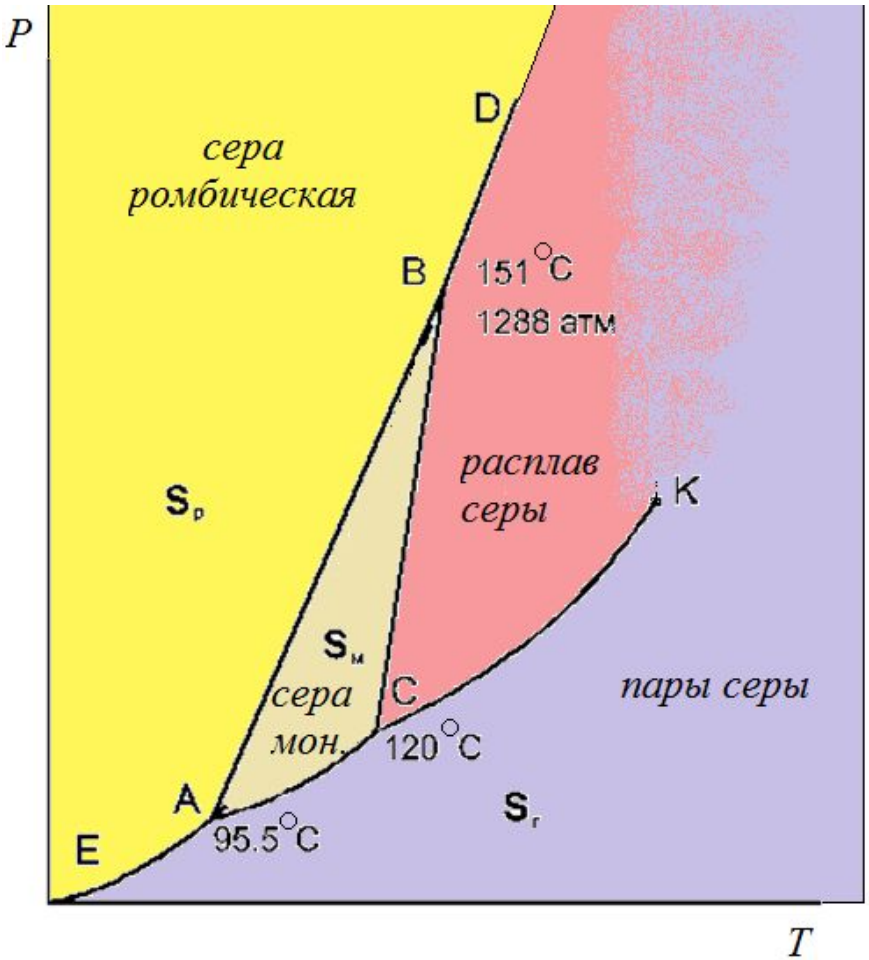
$$dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/(T\Delta V) \qquad (2)$$

Выражение (2) есть уравнение Клапейрона – Клаузиуса в дифференциальной форме.

При переходе Тв→Ж для некоторых систем $\Delta V<0$ (например, для воды). Для кривых AB и BC (р-сия Тв⇔Пар и Ж⇔Пар) уравнения температурной зависимости могут быть получены в явном виде (см. вывод в приложении). При этом вводятся упрощения: (*а*) - пар идеален, тогда $V^{пара} = RT/P$; (*б*) - $\Delta V = V^{пара}$; (*в*) - ΔH слабо зависит от T. Тогда подставляя $V^{пара} = RT/P$ получаем (3), где B – постоянная интегрирования

$$\ln(P) = -\Delta H/(RT) + B \qquad (3)$$

Фазовая диаграмма серы (твердых фаз может быть много!)



Число степеней свободы (*C*) или вариантность системы – это число независимых параметров (точнее – переменных) системы, которые можно изменять произвольно в малом интервале, не меняя числа и вида фаз

Правило фаз*:

$$Ф + С = К + 2$$

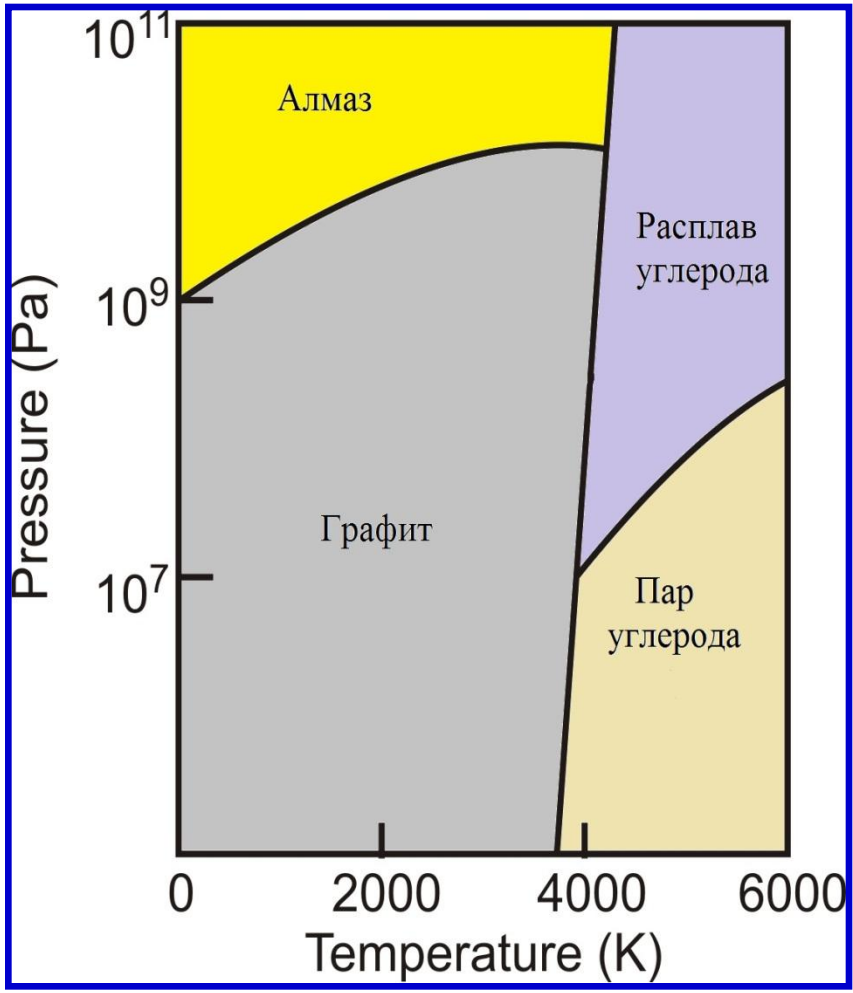
Ф – число существующих или сосуществующих фаз;
К – число независимых компонентов системы

* - более точное правило фаз :

$$Ф + С = К + 2 - \alpha$$

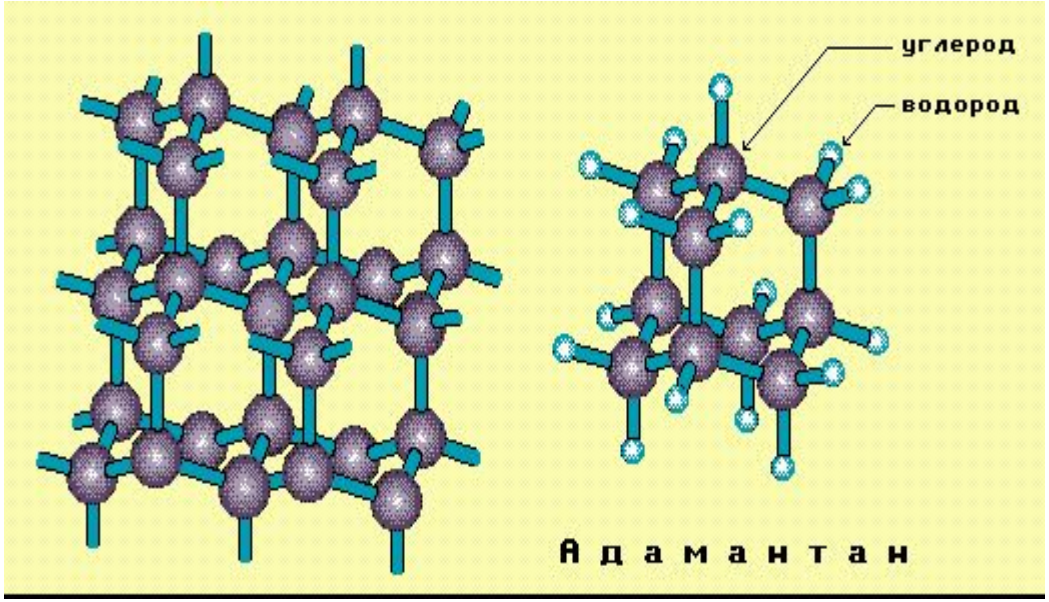
...но об этом позднее...

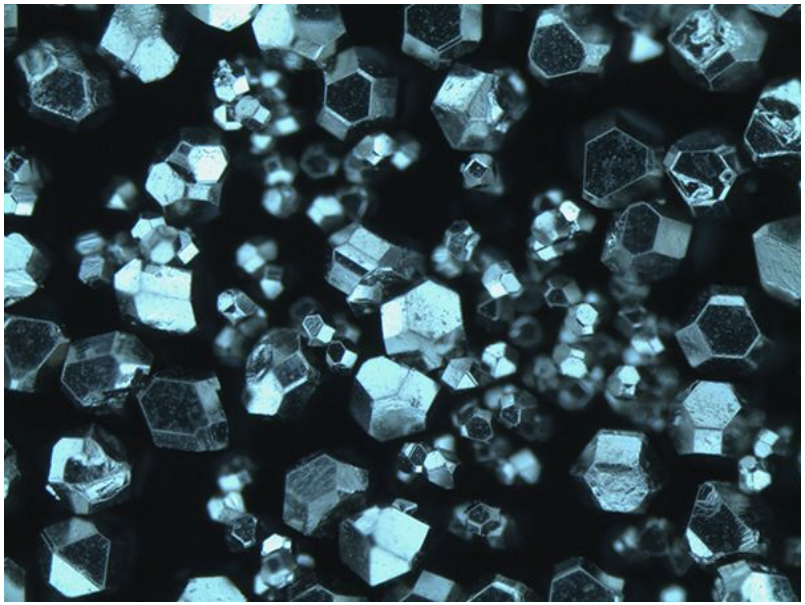
Проблема синтеза алмаза



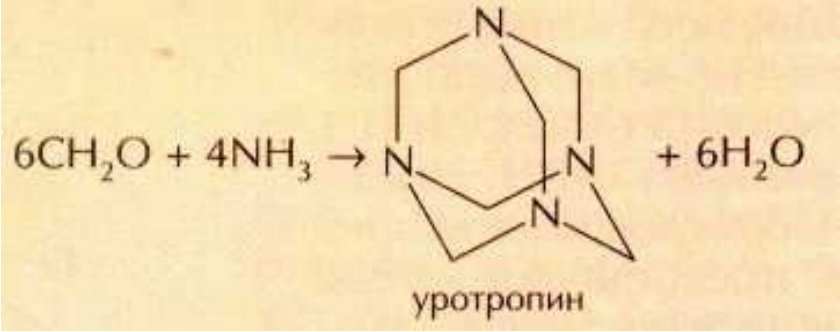
Кимберлитовые трубки – результат проникновения сверхсжатых газов из глубин Земли (сверху) и фазовая диаграмма углерода (справа)

Способы синтеза алмаза через прекурсоры





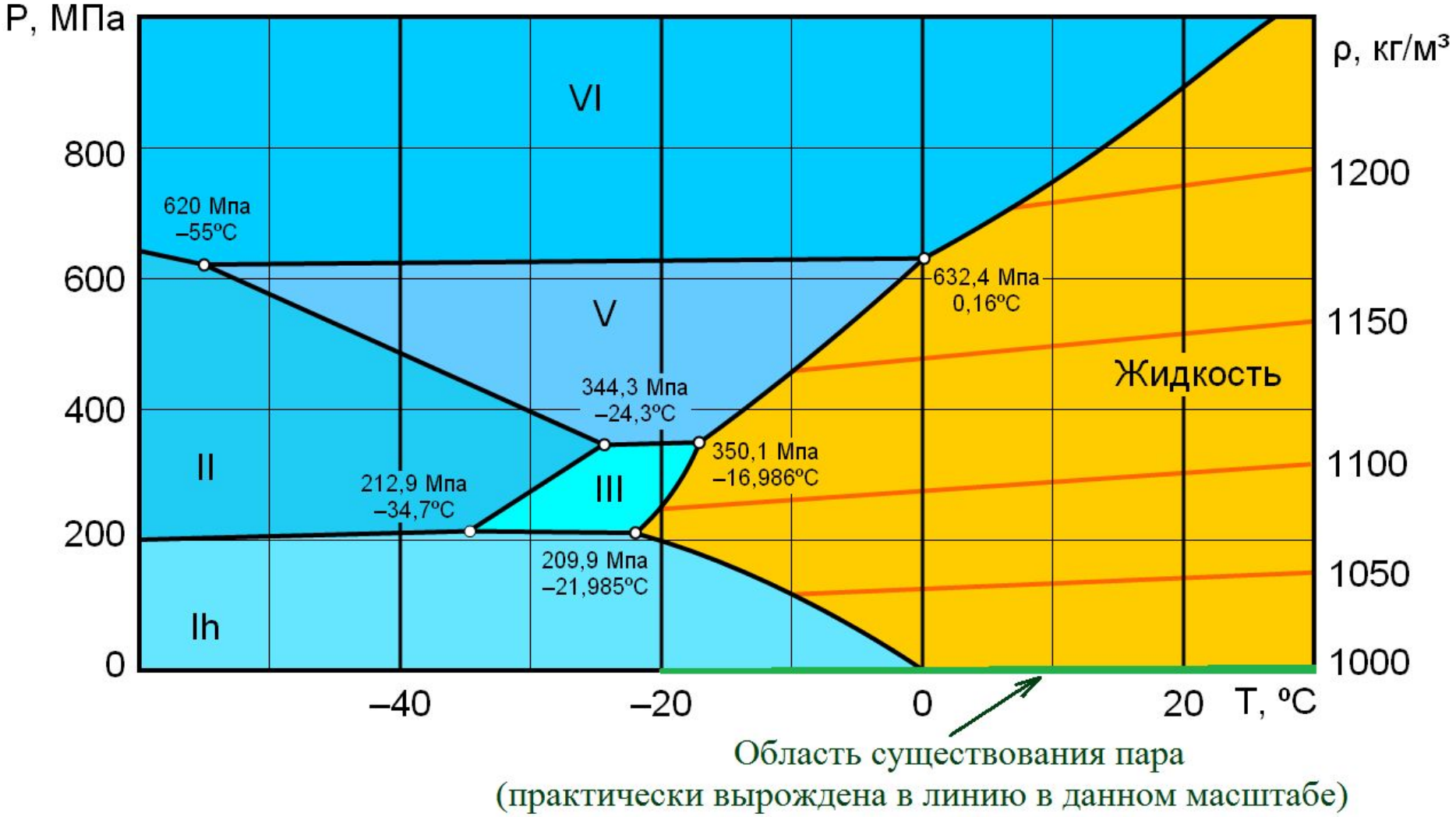
Прекурсоры алмаза: адамантан и уротропин (гексаметилентетраамин)



Вернёмся к ФХА...

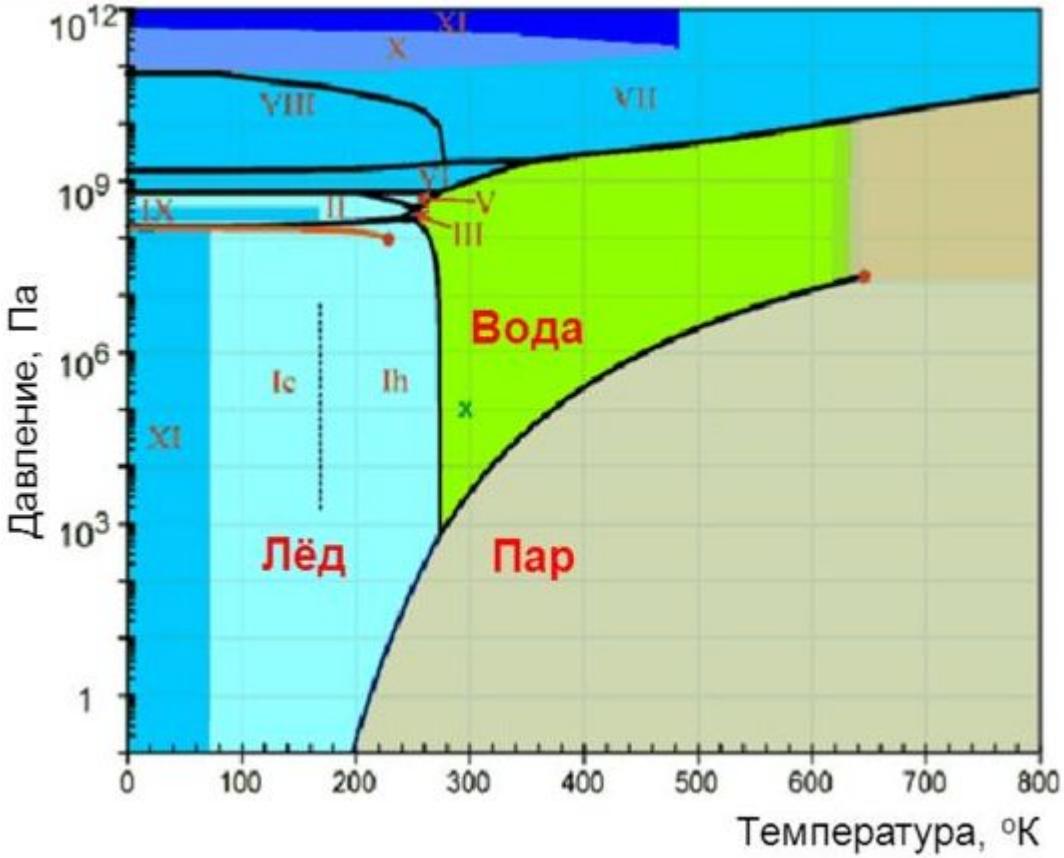
Фазовая диаграмма воды (с областями высоких давлений)

Римскими цифрами обозначены разные льды. В правой части рисунка приведены линии одинаковой плотности жидкости - изопикны

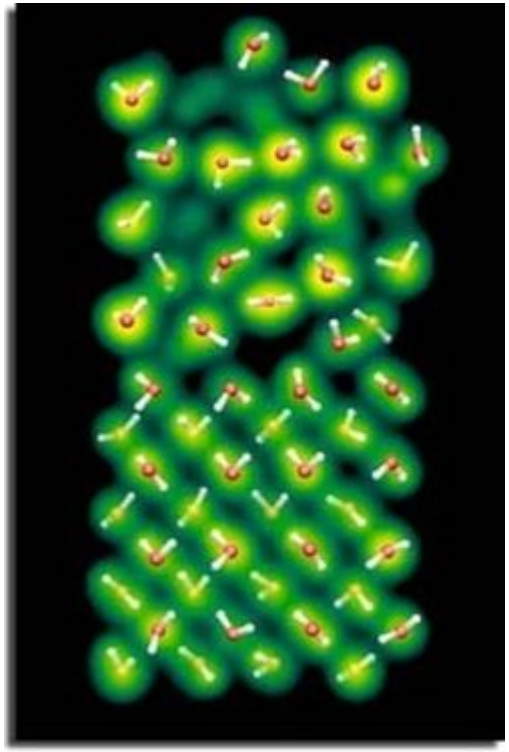


Горячие льды...

...могут существовать и при температурах в сотни °С



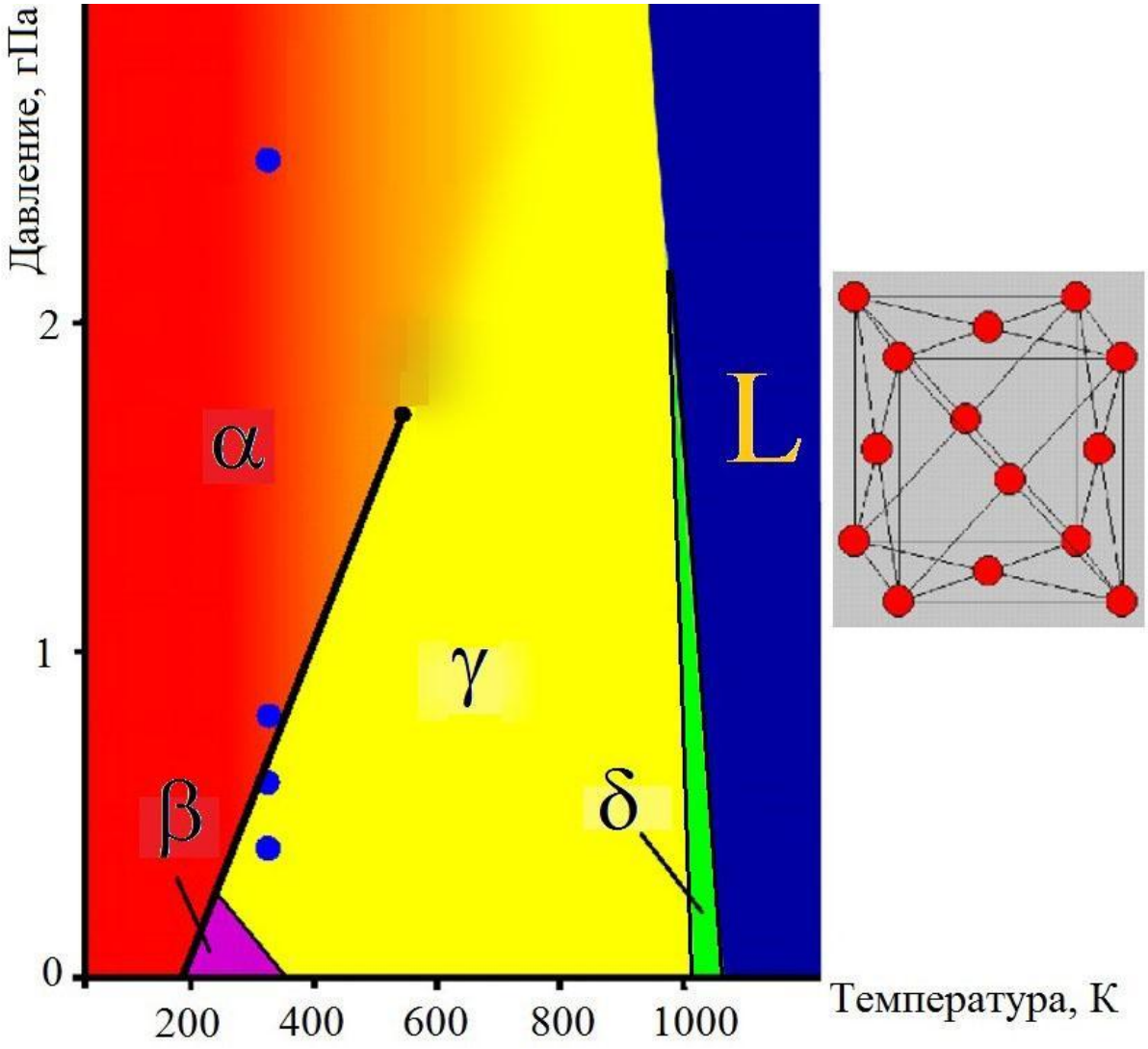
Фазовая диаграмма воды при высоких давлениях. (Давление откладывается в логарифмическом масштабе!)



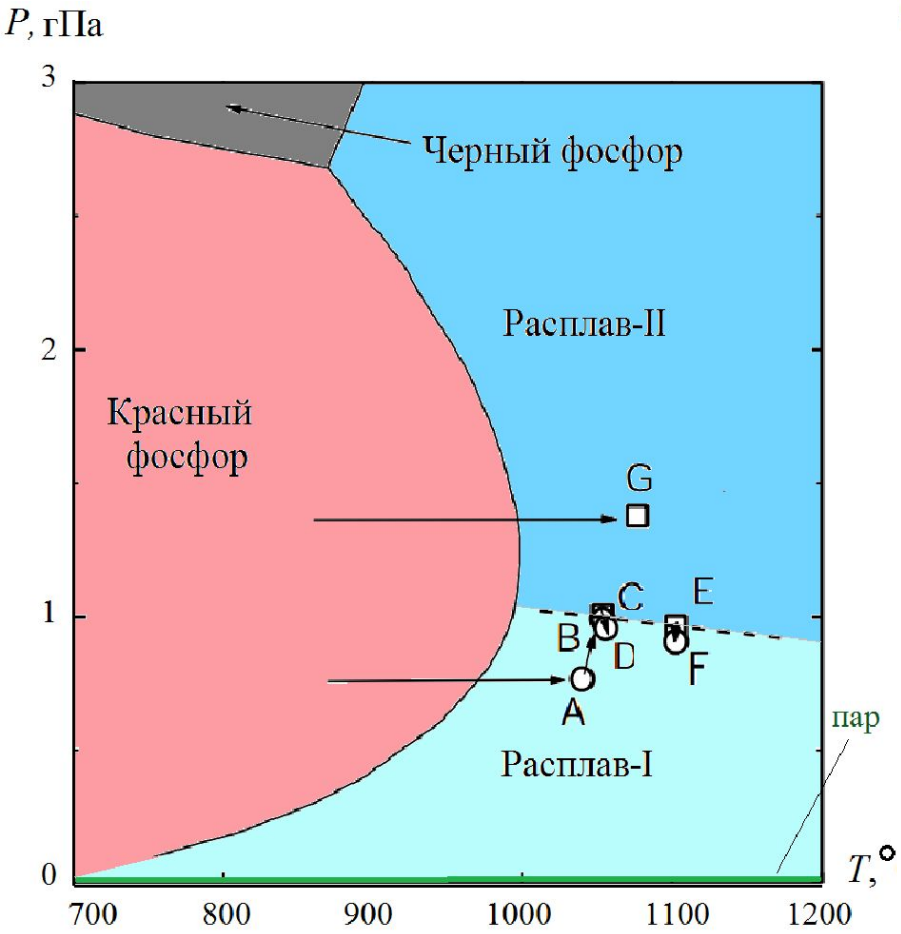
Фрагмент структуры обычного льда Ih (сверху) и льда высокого давления – льда VII (снизу). Видна значительно б***о***льшая плотность льда VII.

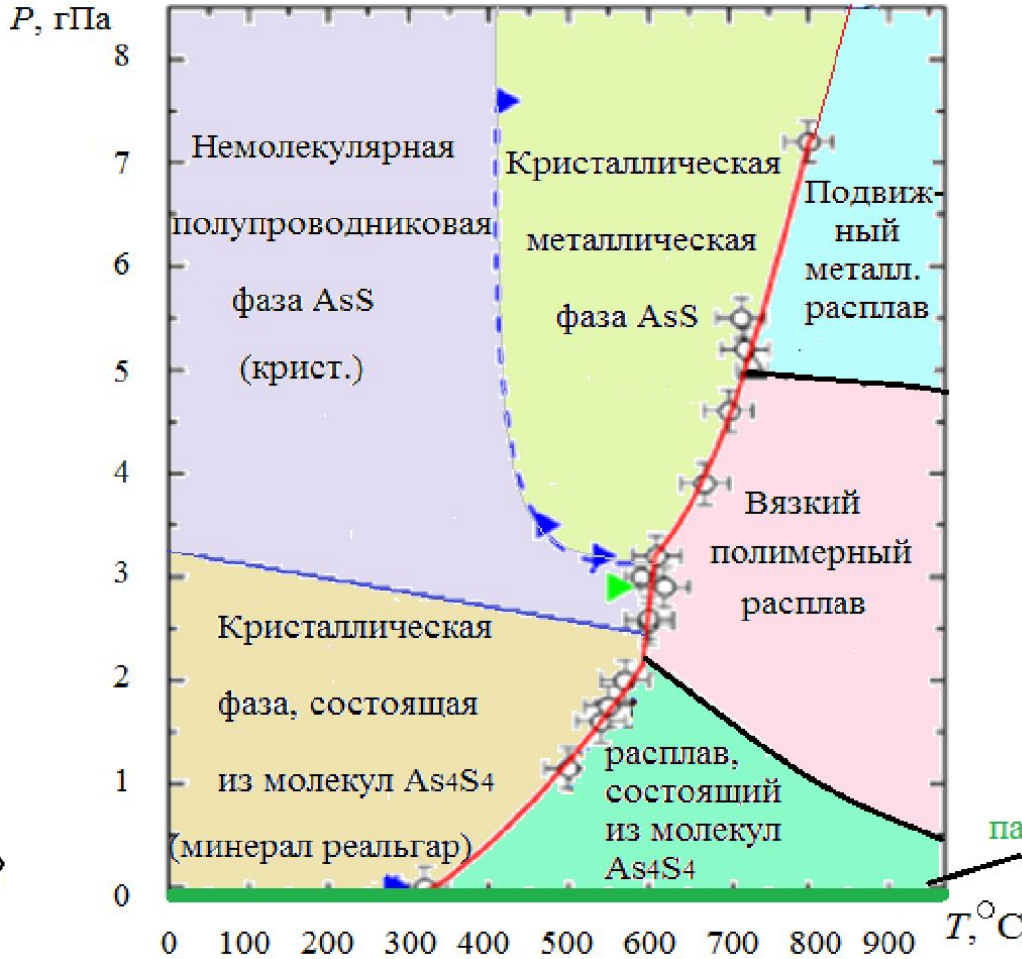
Фазовая диаграмма церия (область пара не обозначена)

Диаграмма с критической точкой, в которой заканчивается линия сосуществования двух твердых (!) фаз



Фазовая диаграмма неорганического соединения с участием нескольких жидких фаз на одной диаграмме. Единичные (пока) примеры, не связанные с фазами жидких кристаллов

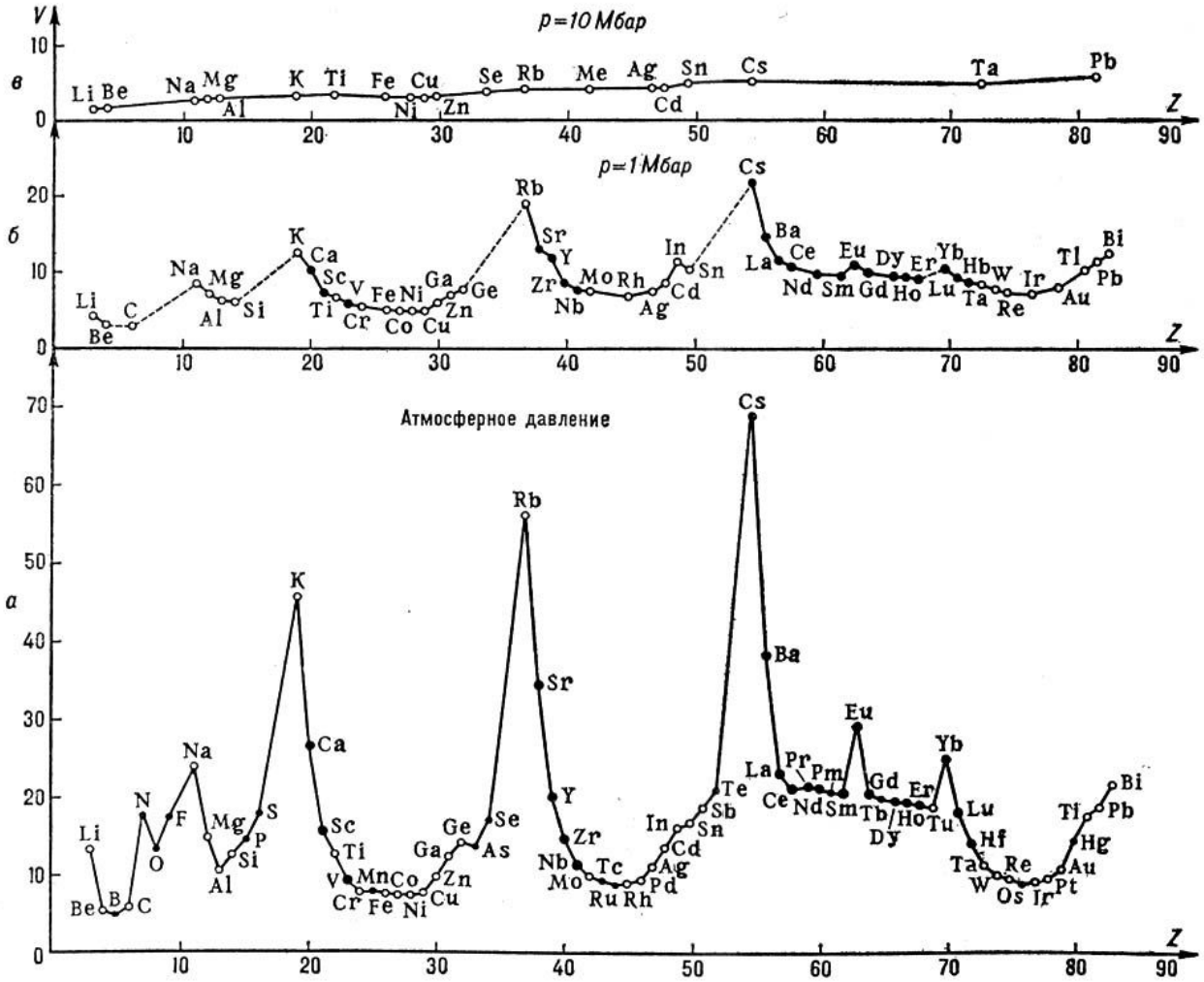




ФД фосфора (слева) и квазиоднокомпонентной системы AsS (справа)

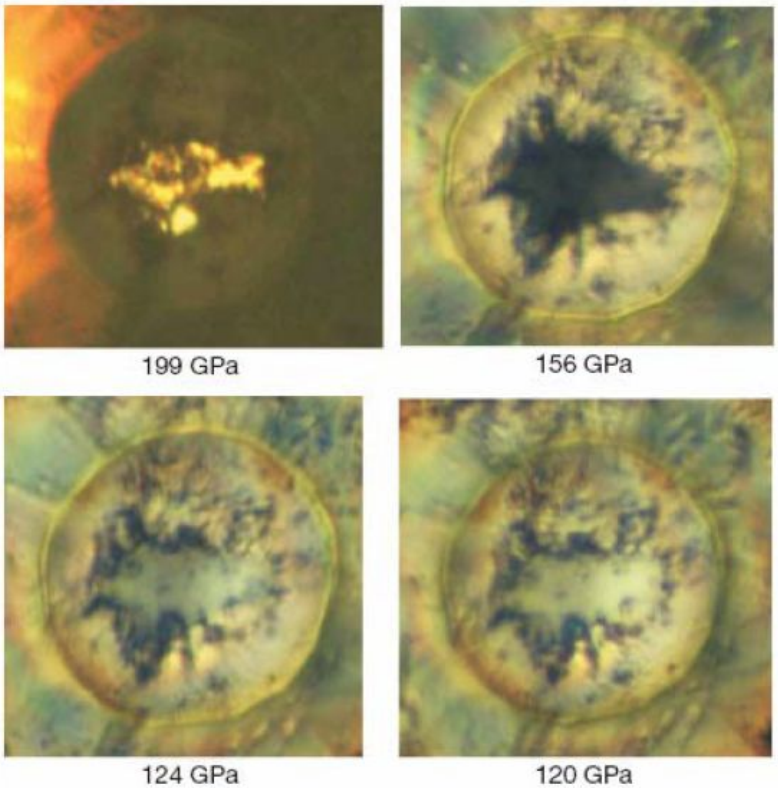
“Смерть” Периодического Закона (ПЗ) при высоких давлениях…

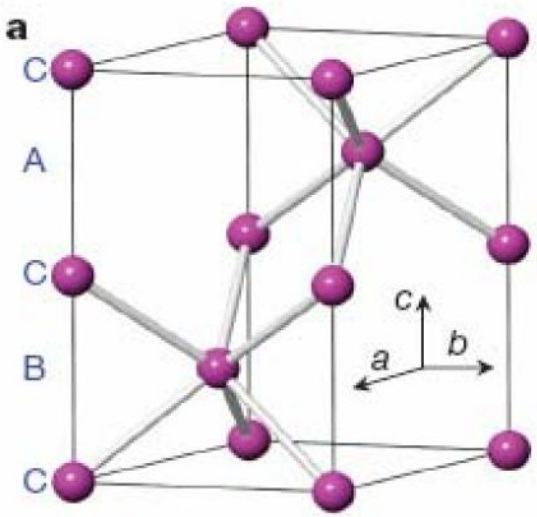
Мольные объемы простых веществ в зависимости от Z при различных давлениях: угасание периодичности

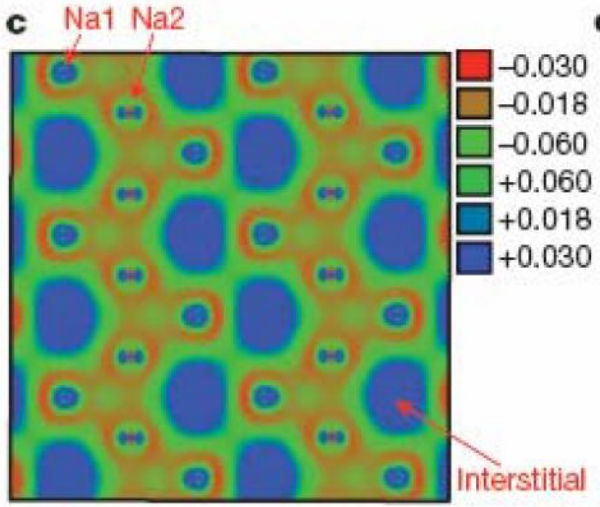


… и “Жизнь после смерти” ПЗ при сверхвысоких давлениях *или* “Принуждение к связи”

Натрий при сверхвысоких давлениях







“жизнь после смерти” ПЗ при сверхвысоких давлениях *или* “Принуждение к связи”

Различные хлориды натрия при сверхвысоких давлениях

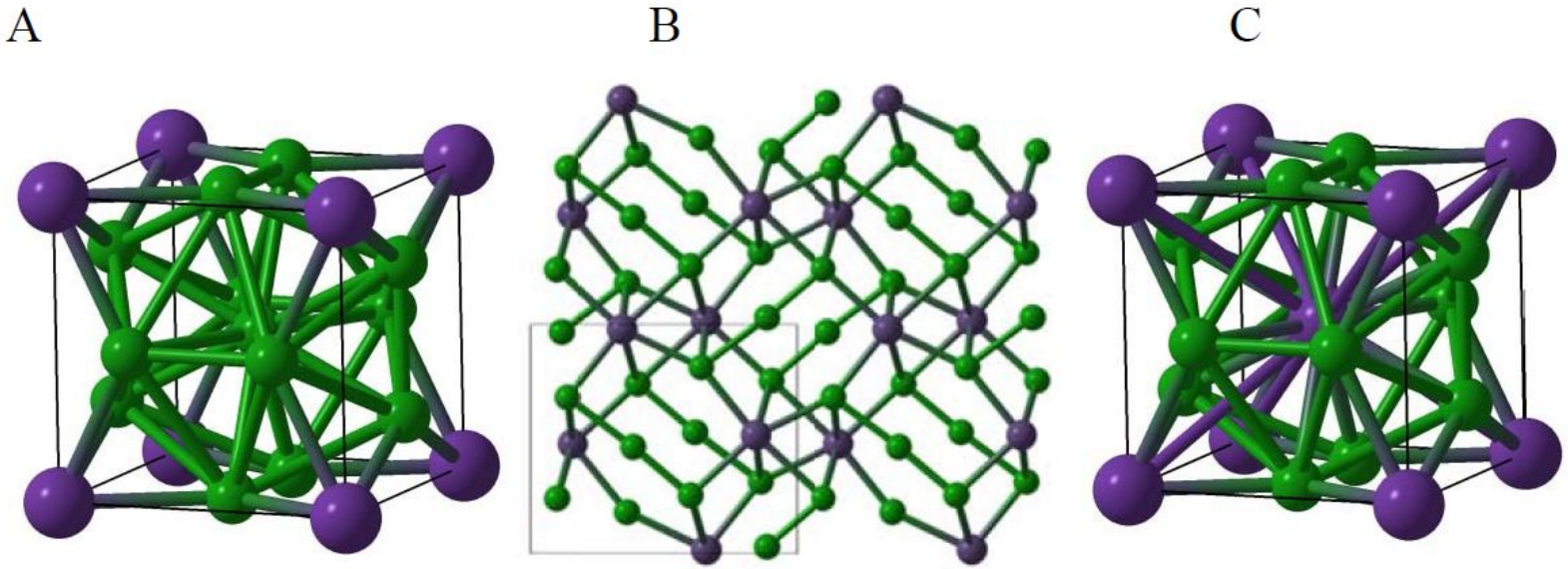
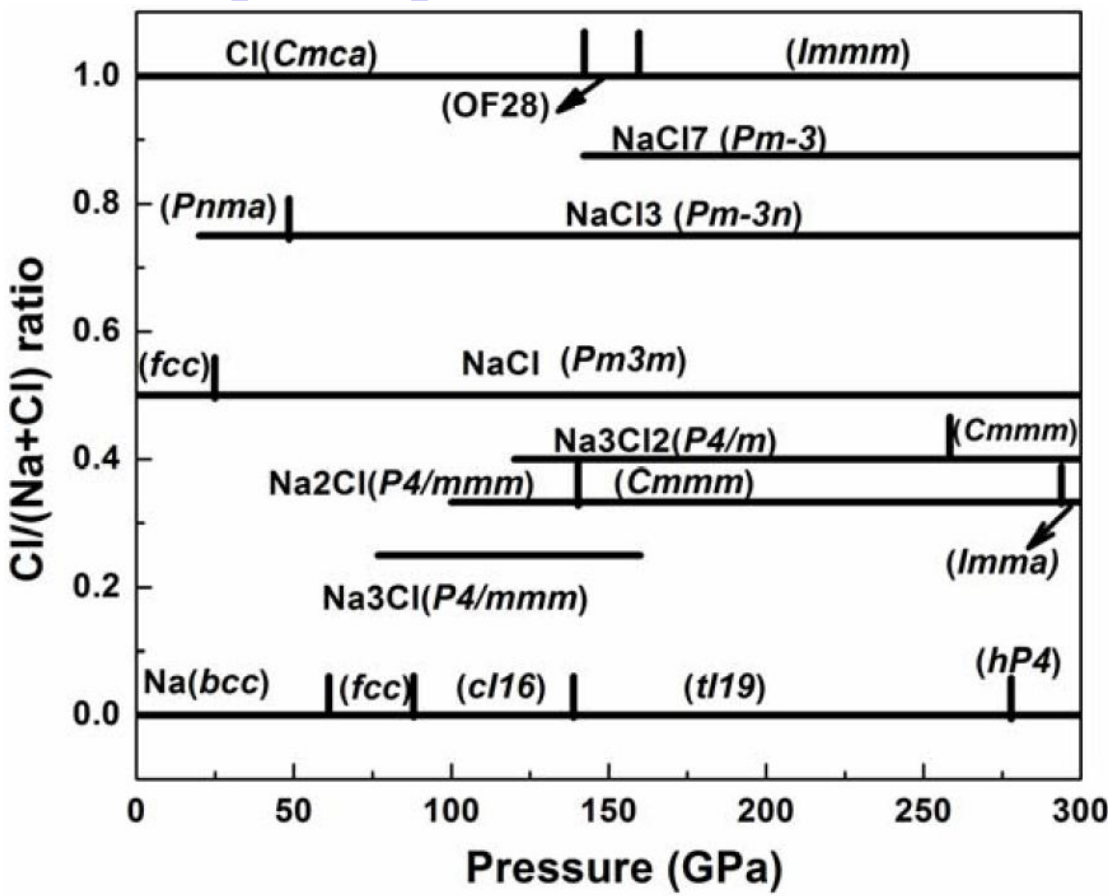


Figure 2. Crystal structures of $NaCl_3$ and $NaCl_7$: (A) *Pm3*-$NaCl_7$, (B) *Pnma*-$NaCl_3$, (C) *Pm3n*-$NaCl_3$. Blue and green spheres – Na and Cl atoms, respectively.

(Из статьи Weiwei Zhang & Artem R. Oganov **“Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides”,** Science 20 December 2013: V. 342, No 6165, P. 1502 - 1505, DOI: 10.1126/science.1244989**)**

“Жизнь после смерти” ПЗ при сверхвысоких давлениях *или* “Принуждение к связи”

Забегая вперед: эскиз *P-T-x* фазовой диаграммы системы Na-Cl при сверхвысоких давлениях



(Из статьи Weiwei Zhang & Artem R. Oganov **“Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides”,** Science 20 December 2013: V. 342, No 6165, P. 1502 - 1505, DOI: 10.1126/science.1244989**)**