

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?

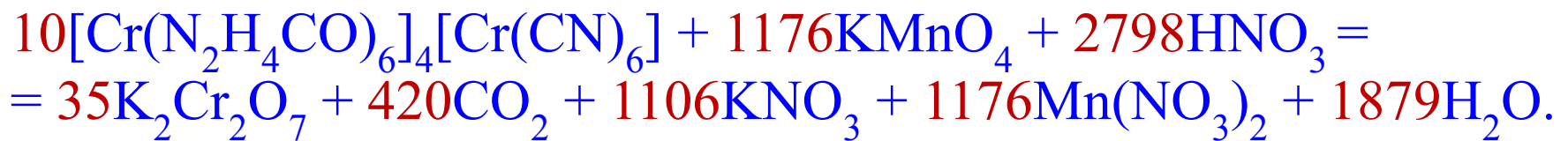
Тезис: химия – наука о превращениях вообще.

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

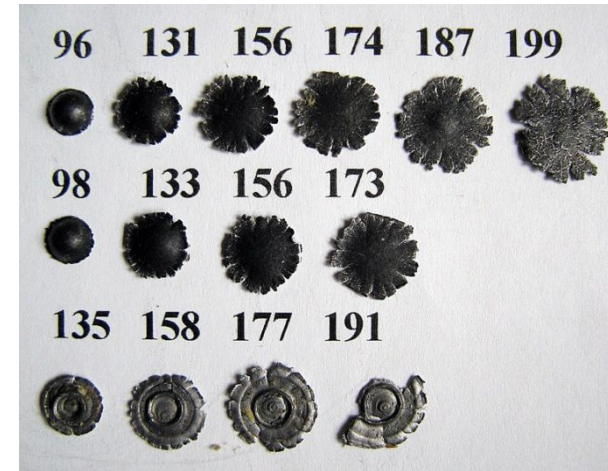
Подметим, что химические превращения всегда протекают по основному стехиометрическому закону.

“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,



(коэффициенты могут быть большими!)



Вопросы:

- I. Есть реакция: $\text{Bi}^{209} + p \rightarrow \text{Po}^{209} + n$ Это химическая реакция?
- II. $2\text{YCl}_3 (3\text{CaCl}_2) \rightarrow 6\text{Cl}_{\text{Cl}} + 2\text{Y}_{\text{Ca}} + V_{\text{Ca}}$ Это химическая реакция?
- III. $\text{C}_{\text{алмаз}} \rightarrow \text{C}_{\text{графит}}$ или $\text{C}_{60} \rightarrow 60\text{C}_{\text{графит}}$ Это химические реакции?
- IV. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{лёд})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{вода})}$ 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

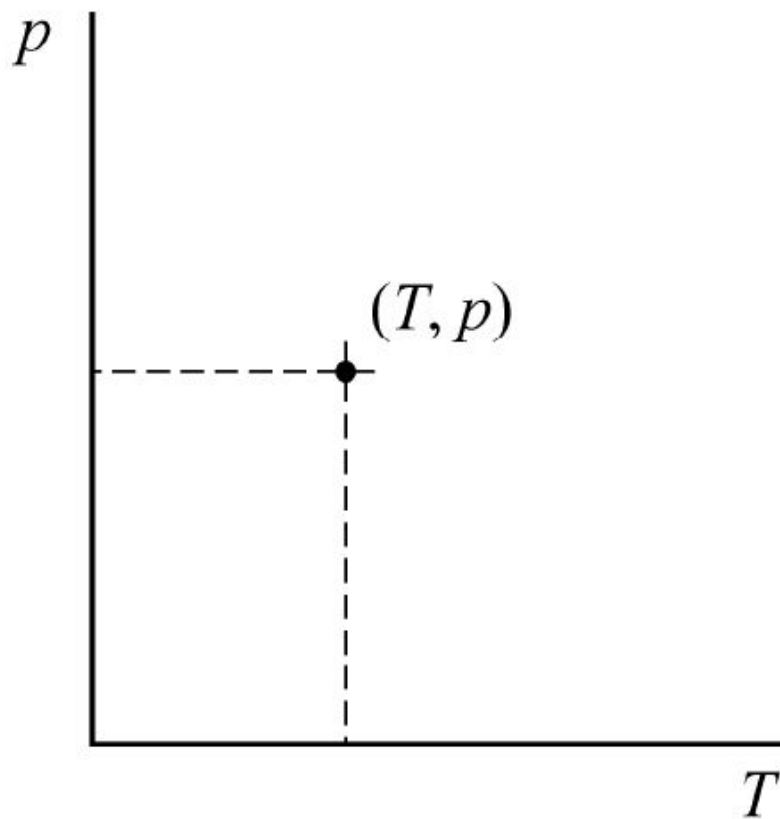
В качестве переменных величин, которые определяют состояние термодинамической системы (переменных состояния) при отсутствии силовых полей, чаще всего выбирают **температуру - T** , **давление - P** и **состав (составы) – x (x_i, x_j, \dots)**.

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 .

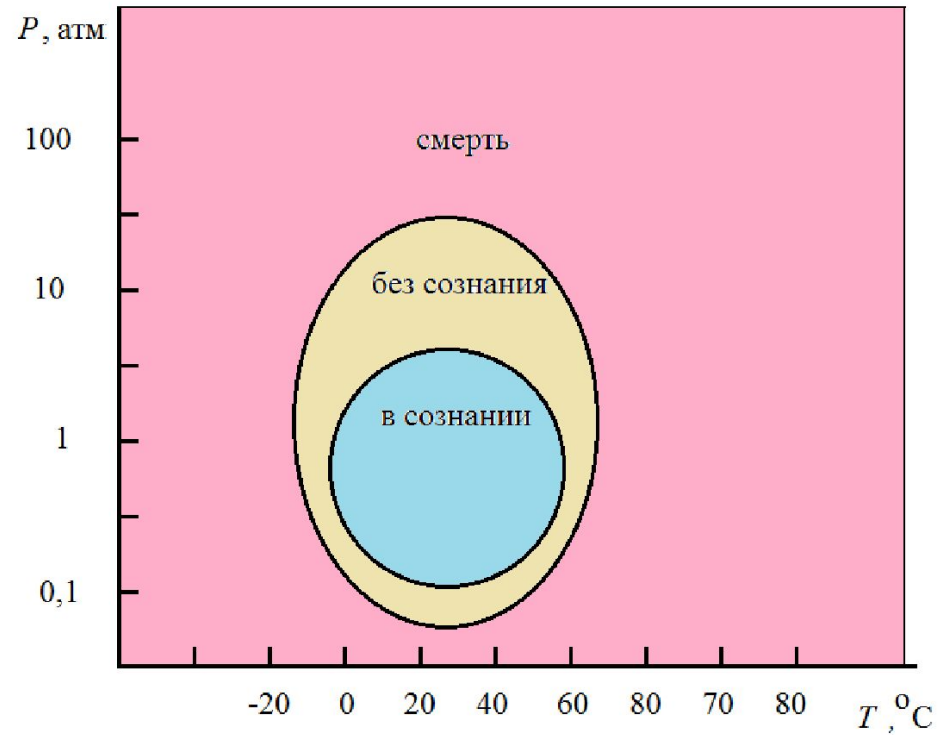


Этот квадрант плоскости назовем *пространством состояний* однокомпонентной системы. В пространстве состояний каждой фазе соответствует область, то есть множество точек, изображающих равновесные состояния, при которых существует данная фаза.

Пространство состояний в однокомпонентной системе



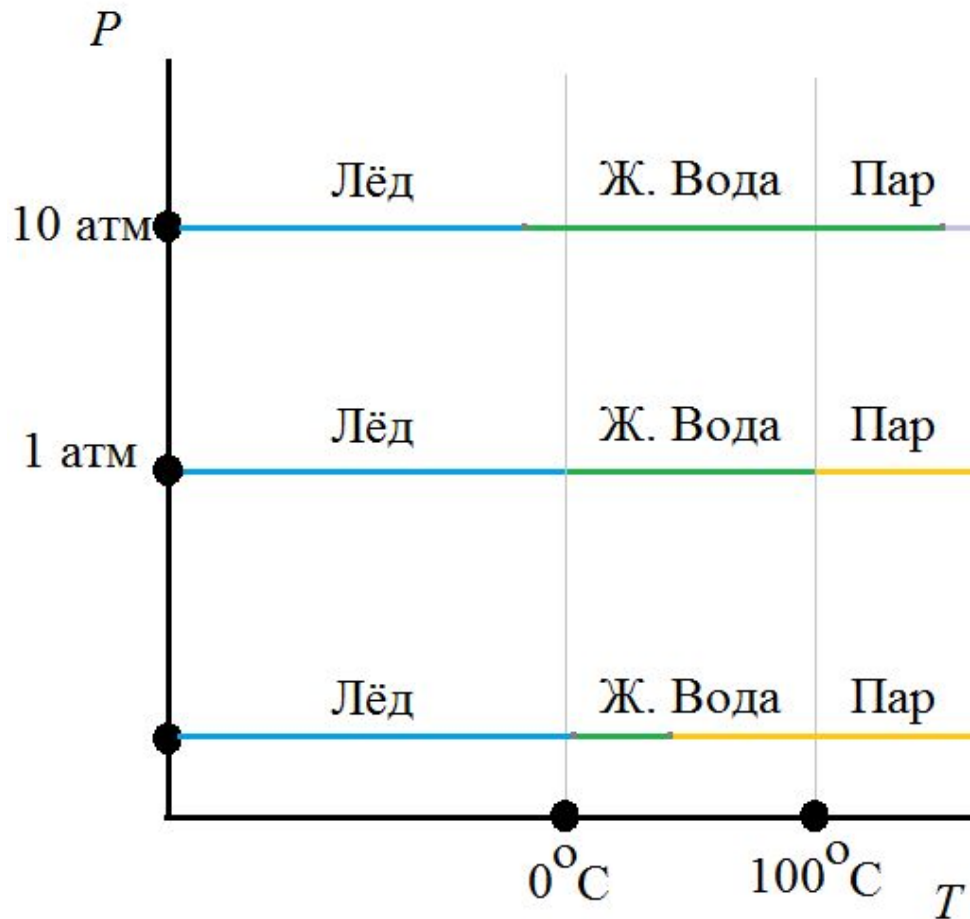
Наглядная аналогия с “состояниями” человека при наложении определенных температур и давлений



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

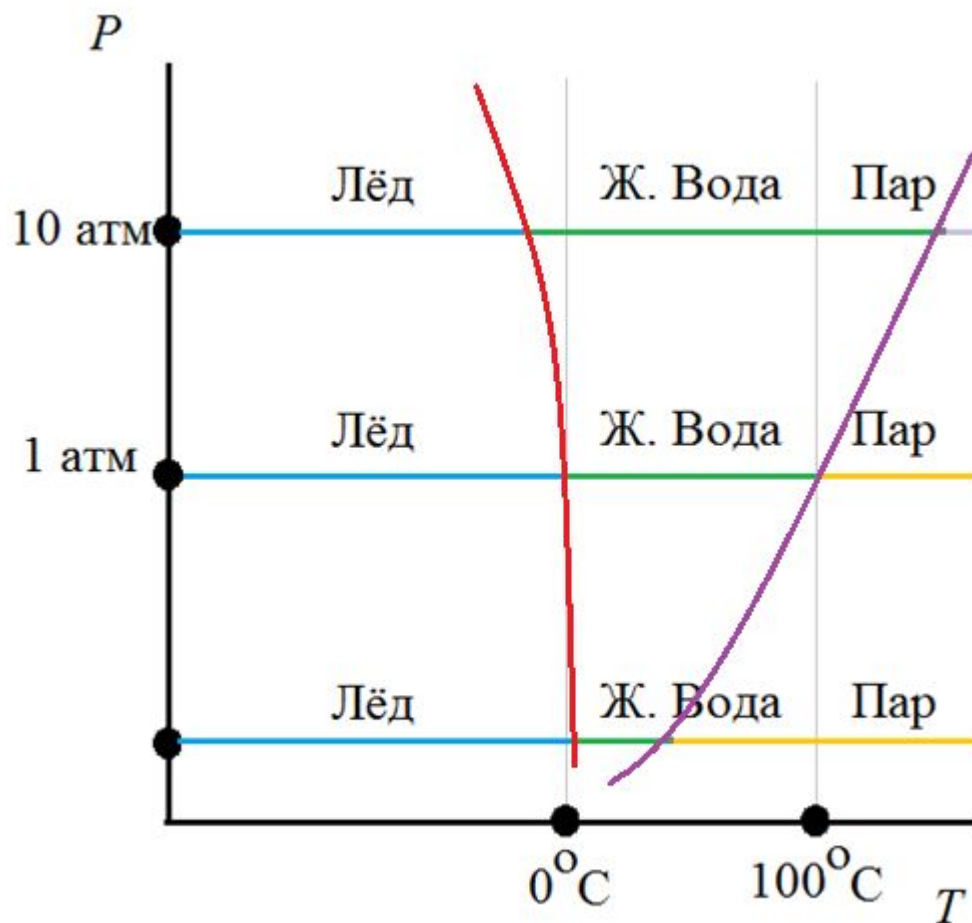
Пространство состояний в однокомпонентной системе

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

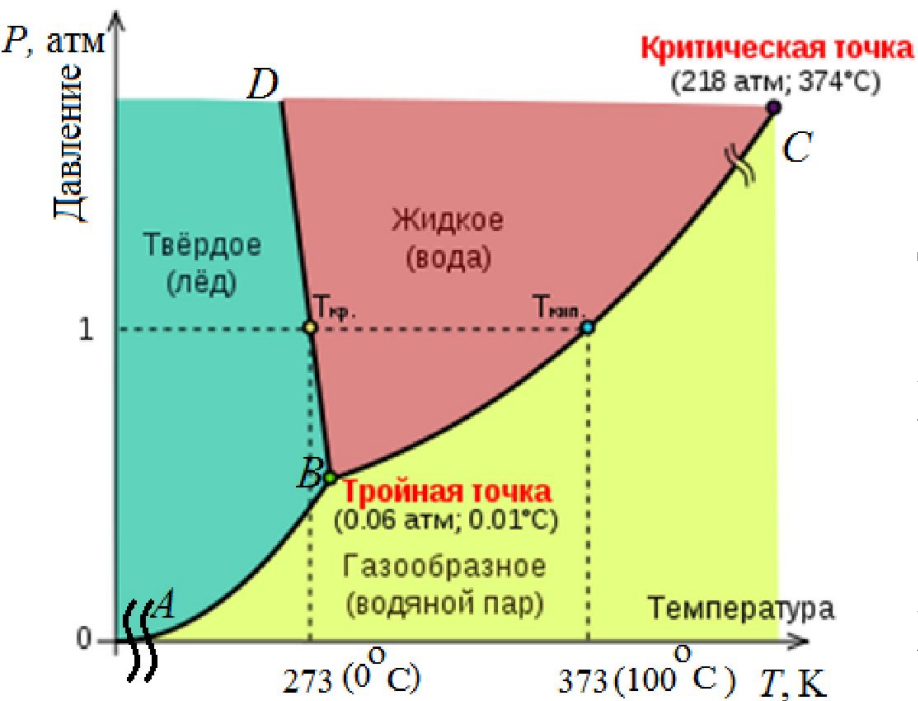


Пространство состояний в однокомпонентной системе

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



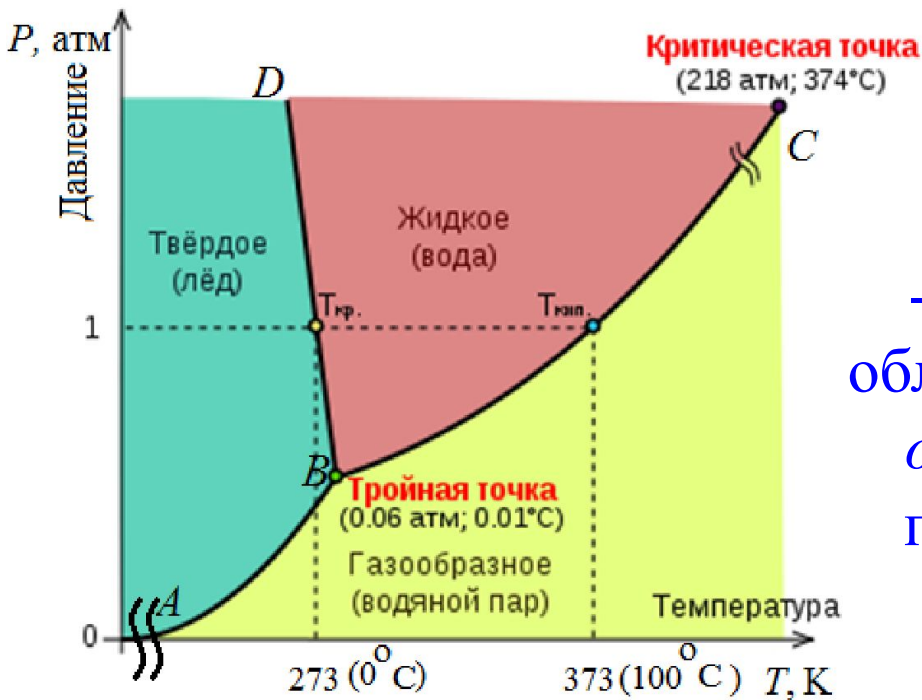
Фазовая диаграмма воды (умеренные температуры и давления)



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.

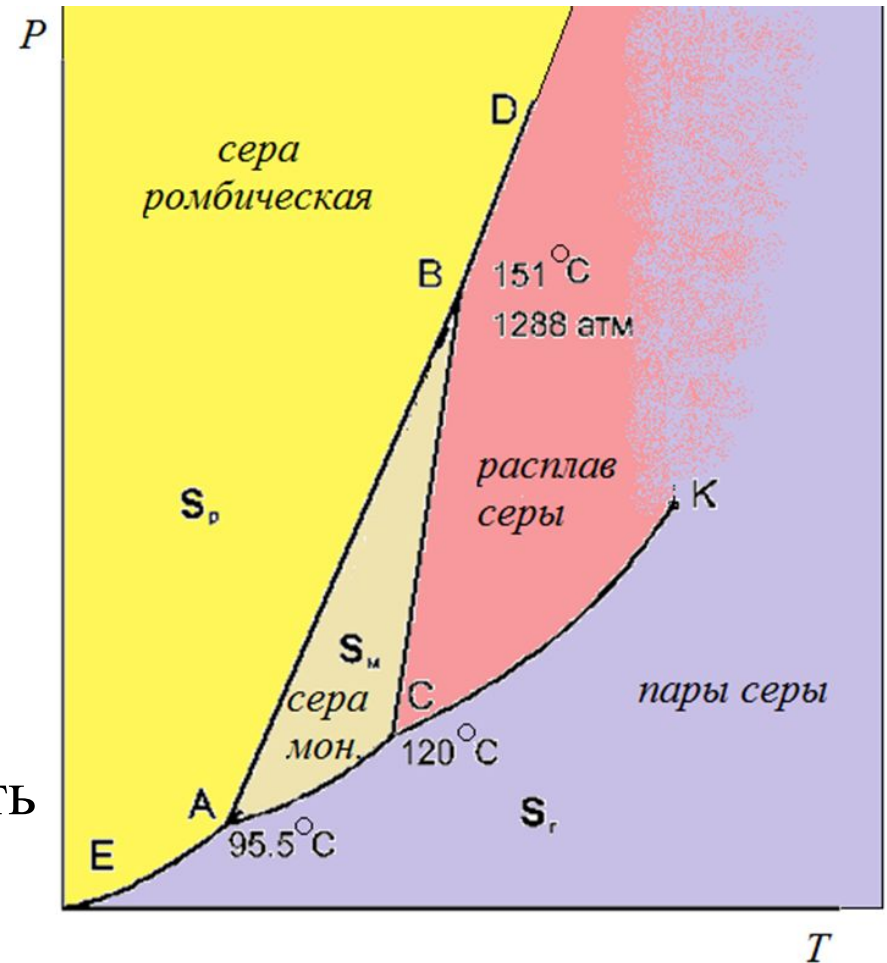
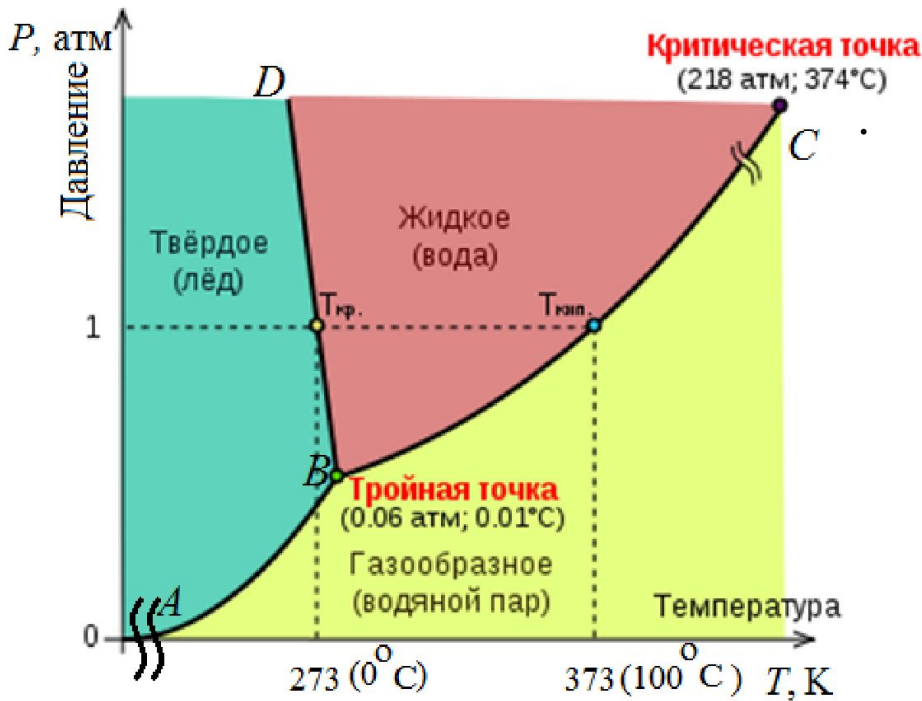
Кроме того, м.б. отображены линии метастабильного равновесия (это – на семинарах).

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).

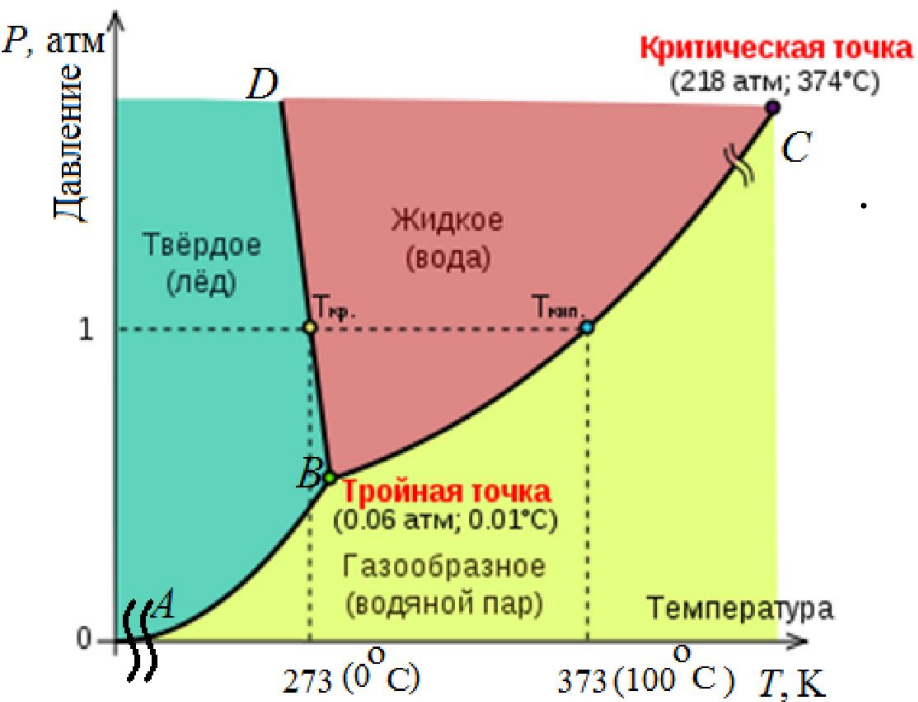
Фазовые диаграммы воды и серы (умеренные P и T)



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 $\text{Тв} \Leftrightarrow \text{Пар}$ и $\text{Ж} \Leftrightarrow \text{Пар}$ являются всегда возрастающими (при увеличении давления всегда выделяется конденсированная фаза)?



Еще вопрос:

3) – отрицательный наклон линии $T_{в \leftrightarrow ж}$ (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 $(S'' - S')dT = (V'' - V')dP$. (1)

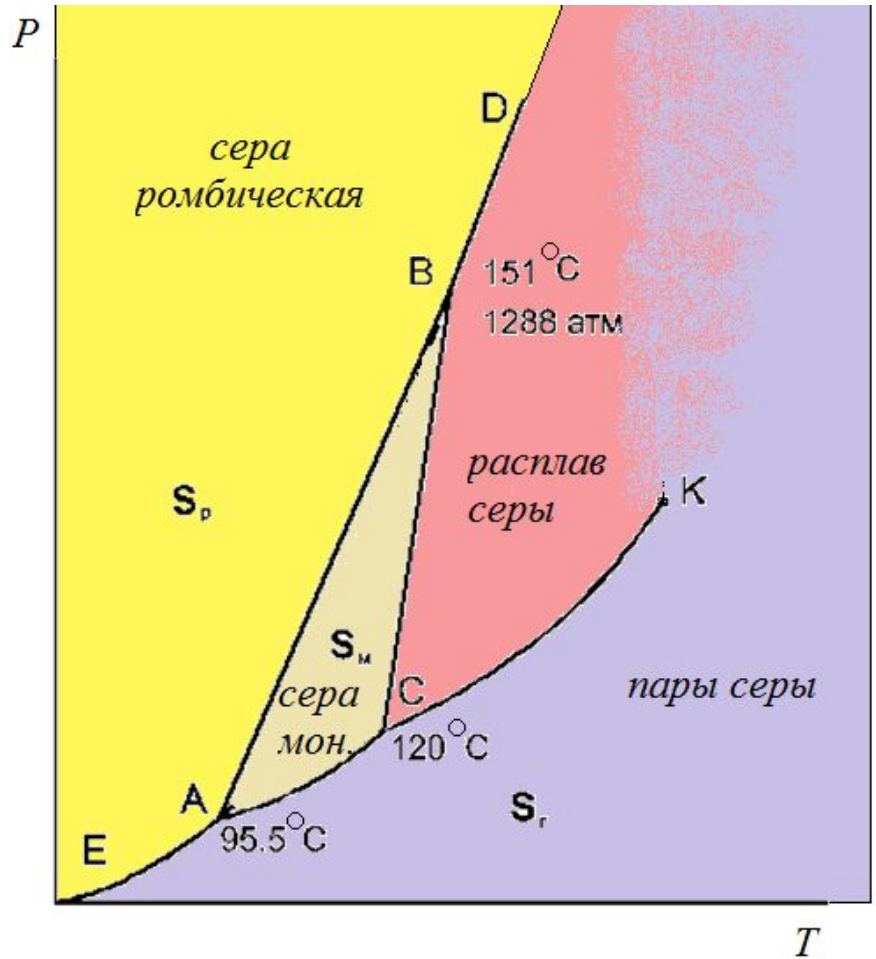
Обозначим $\Delta S = S'' - S'$ и $\Delta V = V'' - V'$. Подставляя ΔS и ΔV в (1) получаем $dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/(T\Delta V)$ (2)

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

При переходе $T_{в \rightarrow ж}$ для некоторых систем $\Delta V < 0$ (например, для воды). Для кривых AB и BC (p -сия $T_{в \leftrightarrow пар}$ и $ж \leftrightarrow пар$) 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

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

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*:
 $\Phi + C = K + 2$

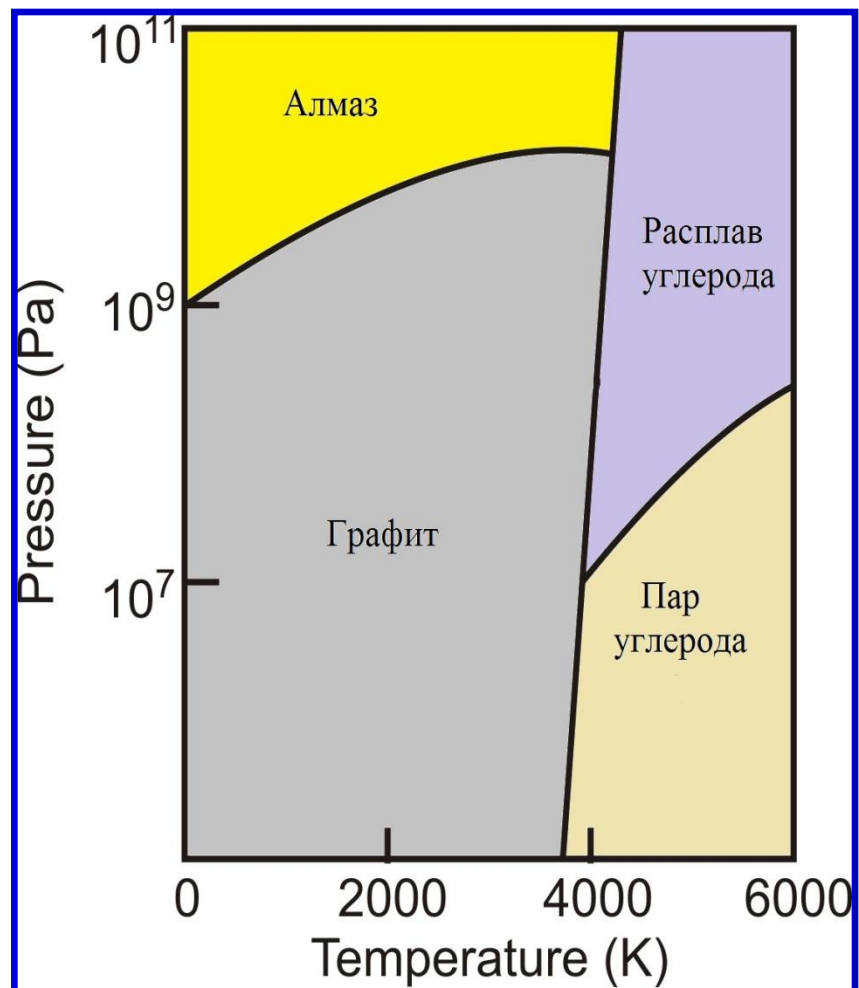
Φ – число существующих или сосуществующих фаз;
 K – число независимых компонентов системы

* - более точное правило фаз :
 $\Phi + C = K + 2 - \alpha$
...но об этом позднее...

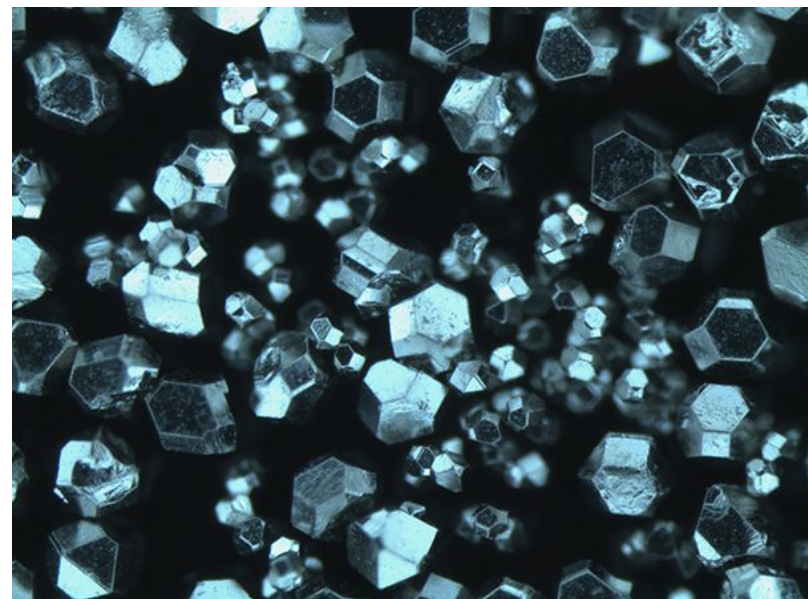
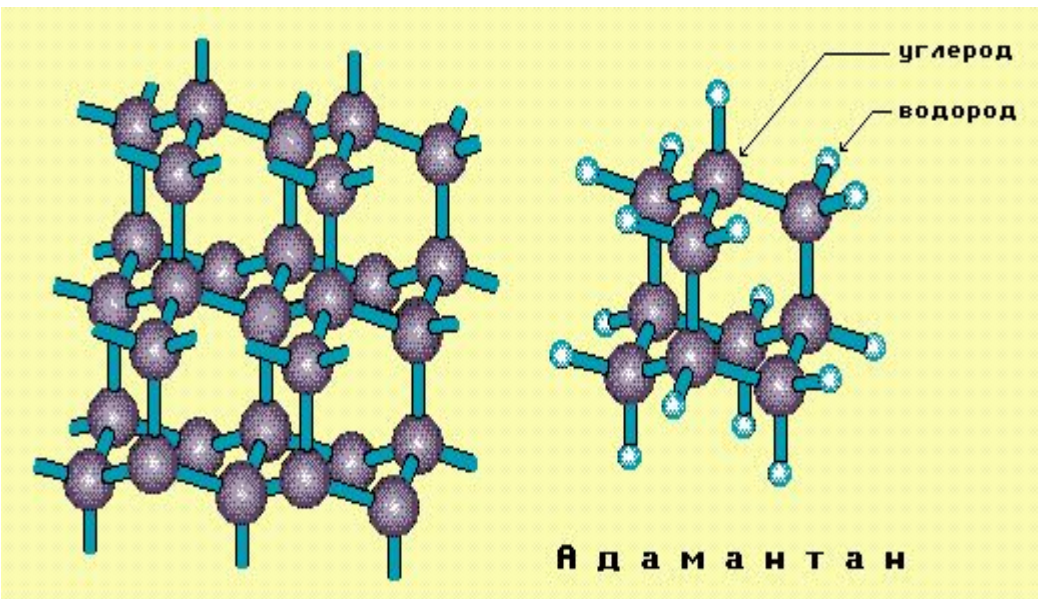
Проблема синтеза алмаза



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...

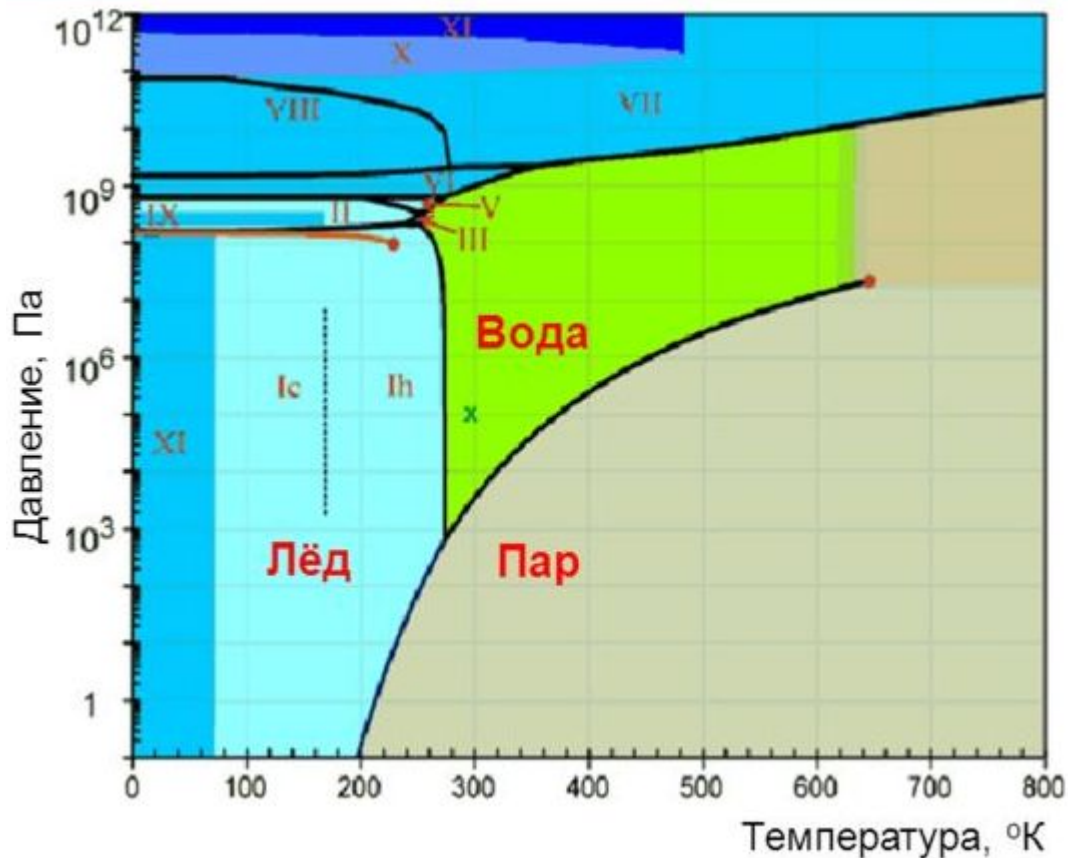
Фазовая диаграмма воды (с областями высоких давлений)

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

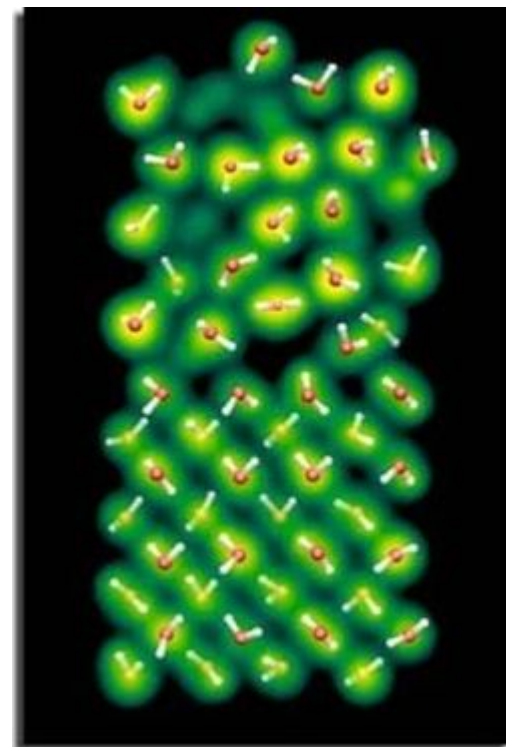


Горячие льды...

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

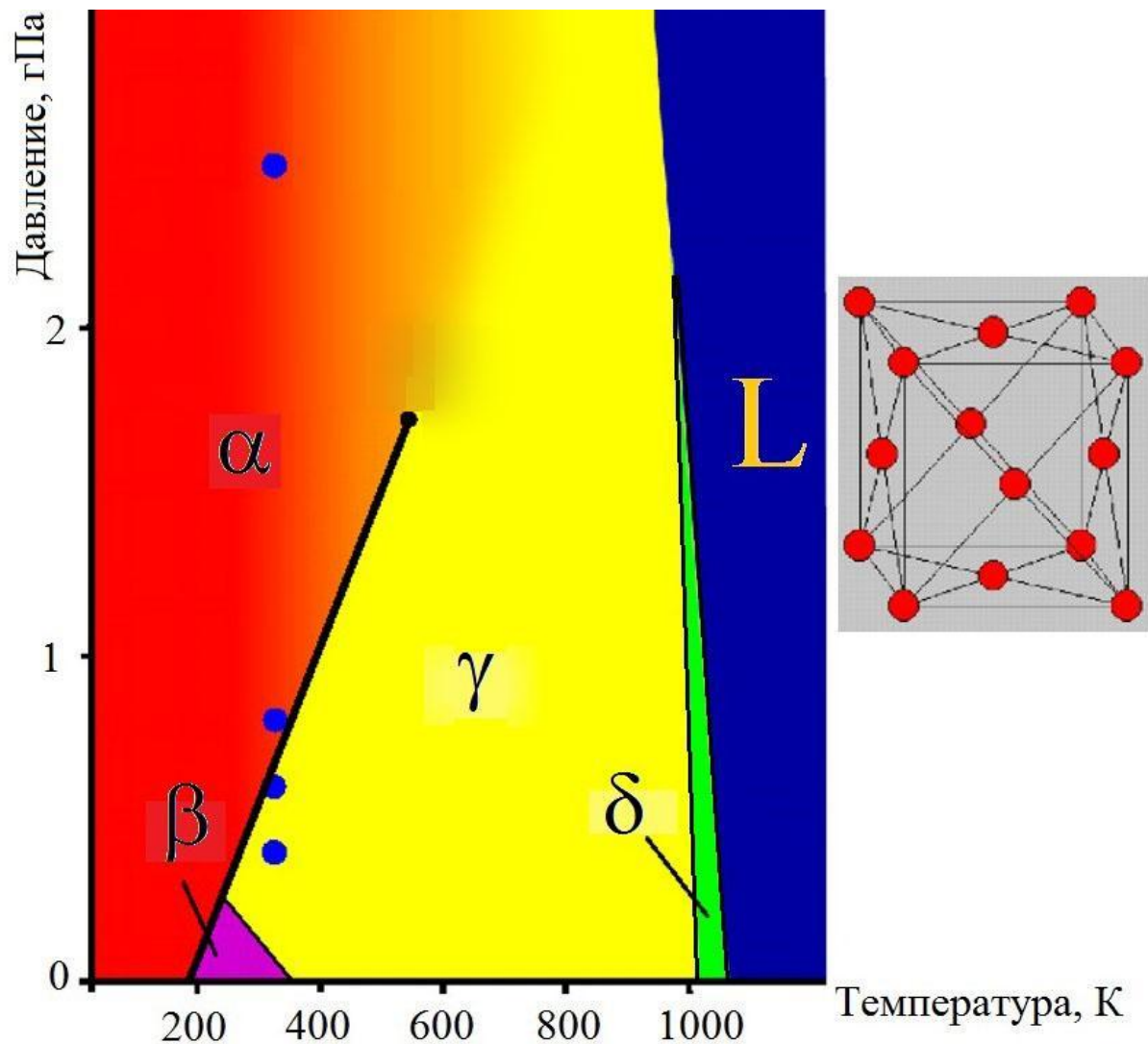


Фазовая диаграмма воды при высоких давлениях. (Давление откладывается в логарифмическом масштабе!)

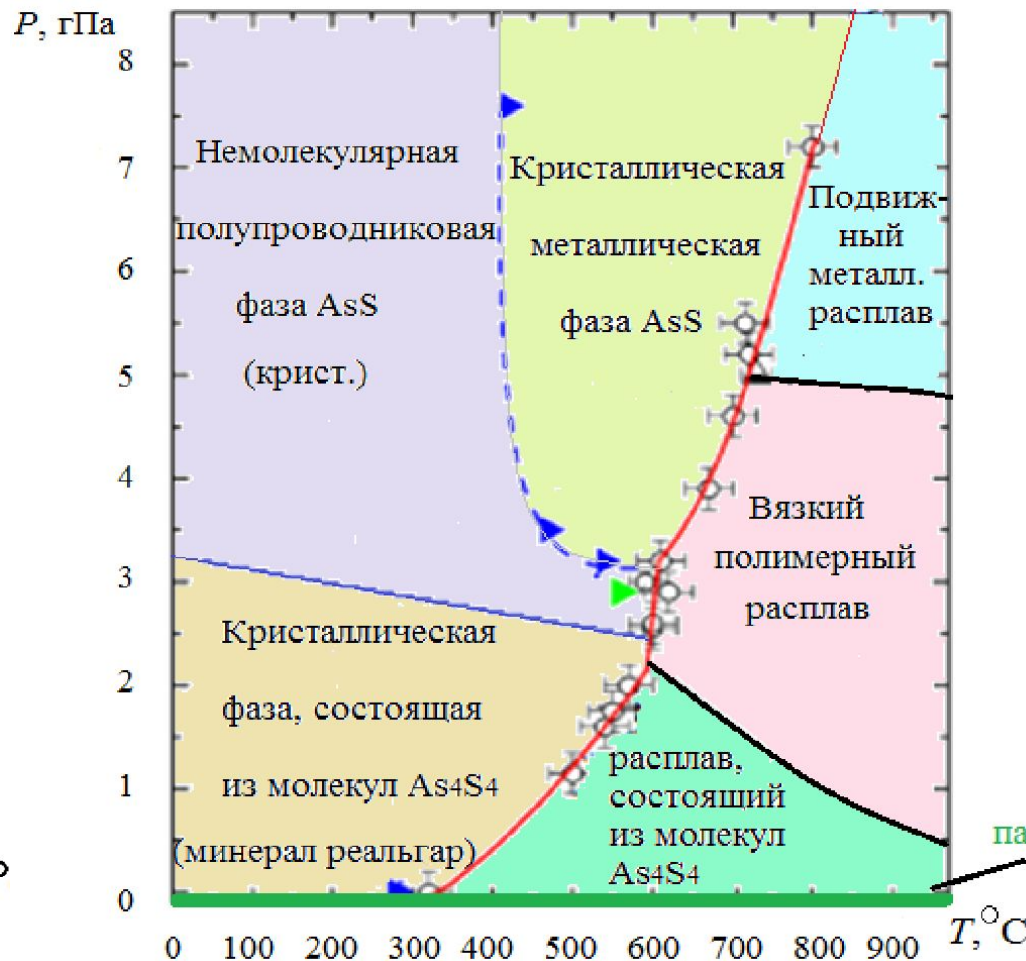
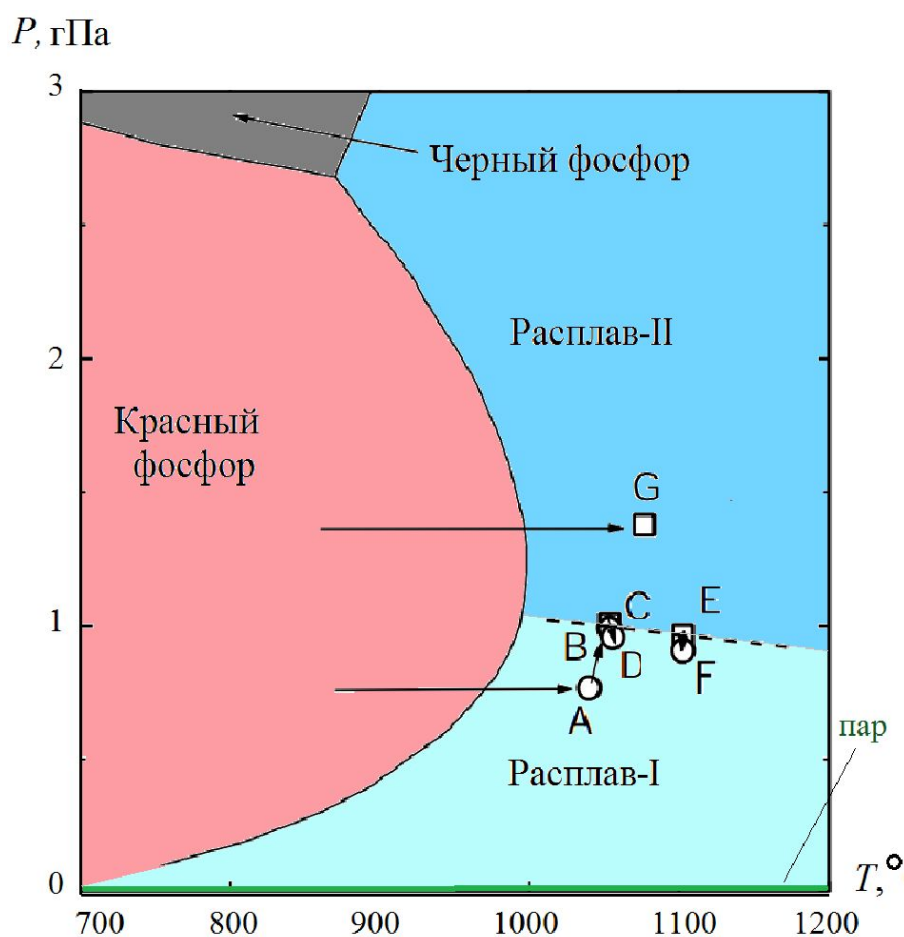


Фрагмент структуры обычного льда Ih (сверху) и льда высокого давления – льда VII (снизу). Видна значительно **большая** плотность льда VII.

Фазовая диаграмма церия (область пара не обозначена)
Диаграмма с критической точкой, в которой заканчивается
линия сосуществования двух твердых (!) фаз



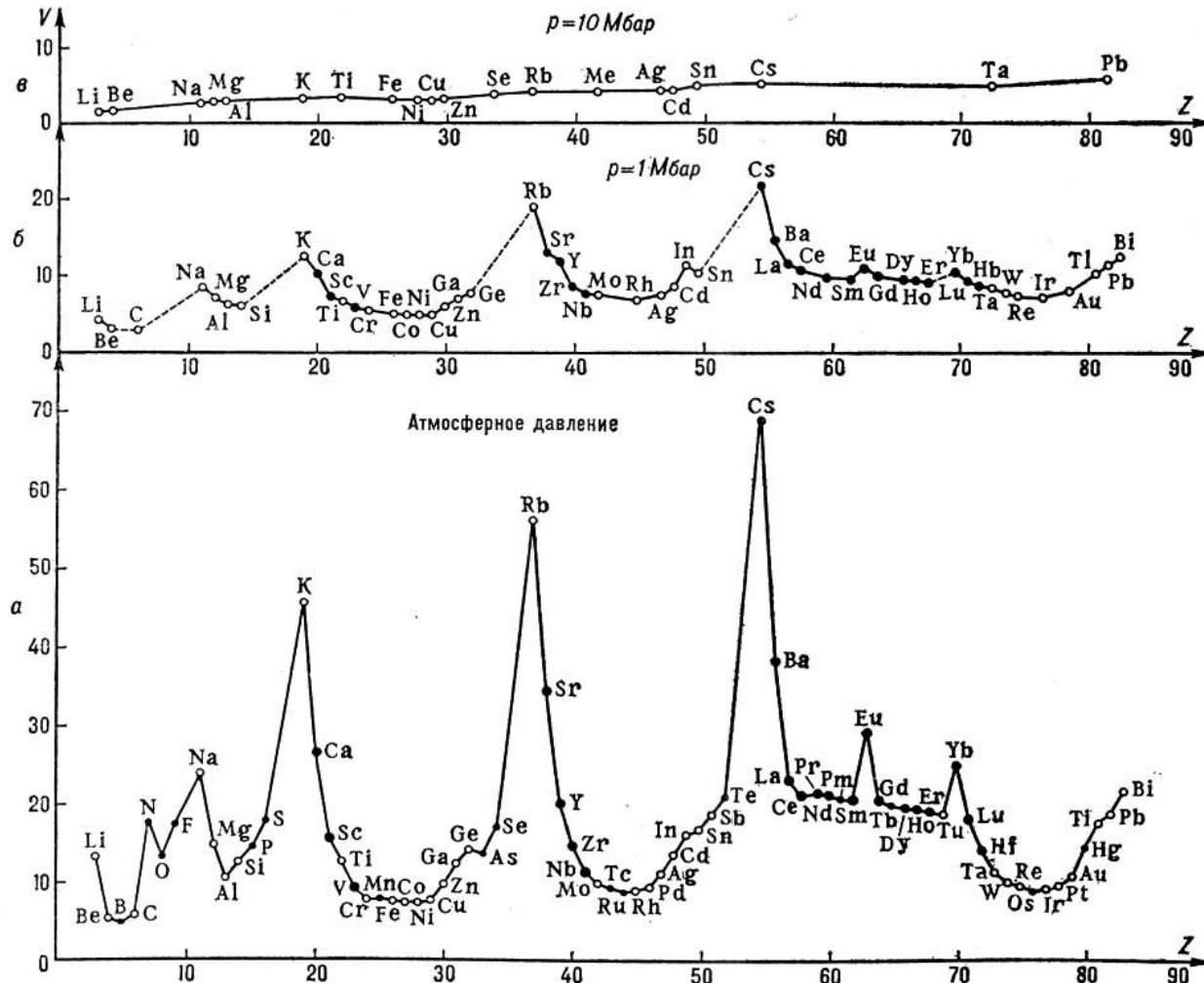
Фазовая диаграмма неорганического соединения с участием нескольких жидких фаз на одной диаграмме. Единичные (пока) примеры, не связанные с фазами жидких кристаллов



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

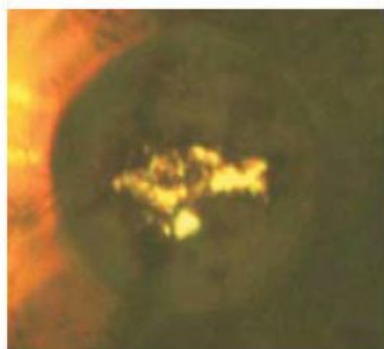
“Смерть” Периодического Закона (ПЗ) при высоких давлениях...

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

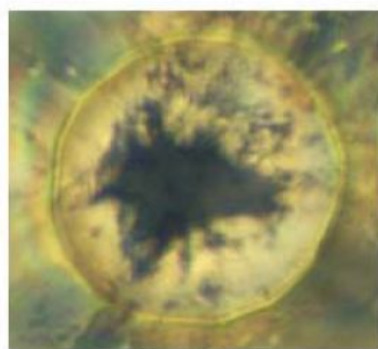


... и “Жизнь после смерти” ПЗ при сверхвысоких давлениях *или* “Принуждение к связи”

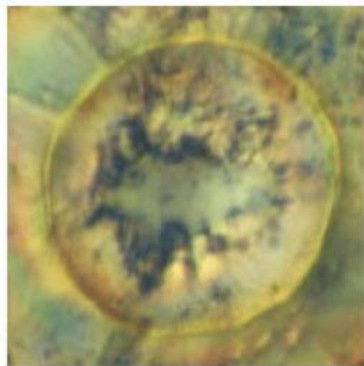
Натрий при сверхвысоких давлениях



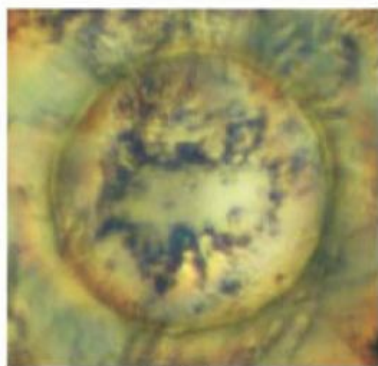
199 GPa



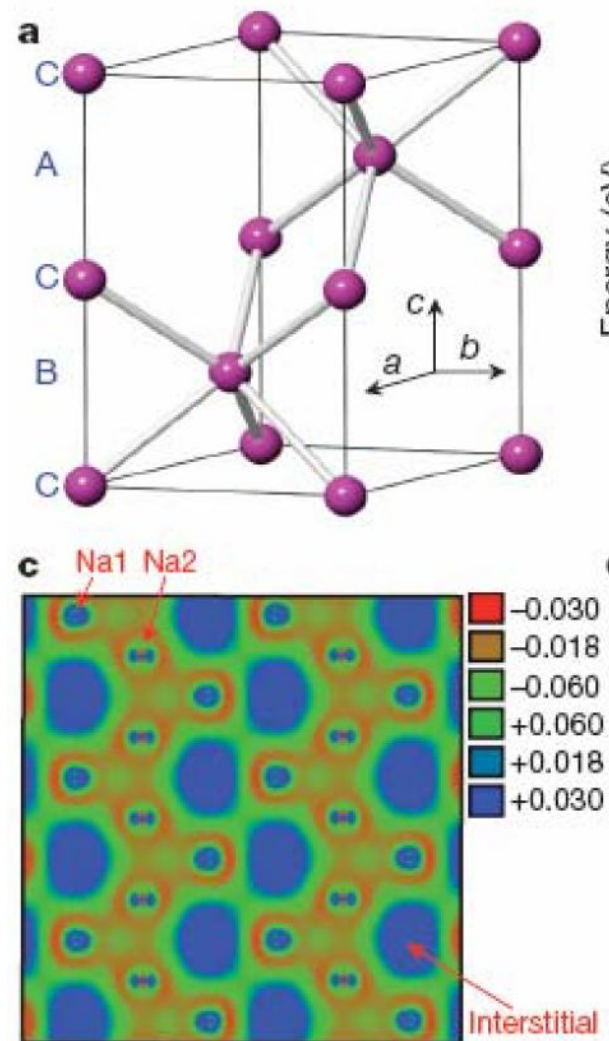
156 GPa



124 GPa



120 GPa



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

Различные хлориды натрия при сверхвысоких давлениях

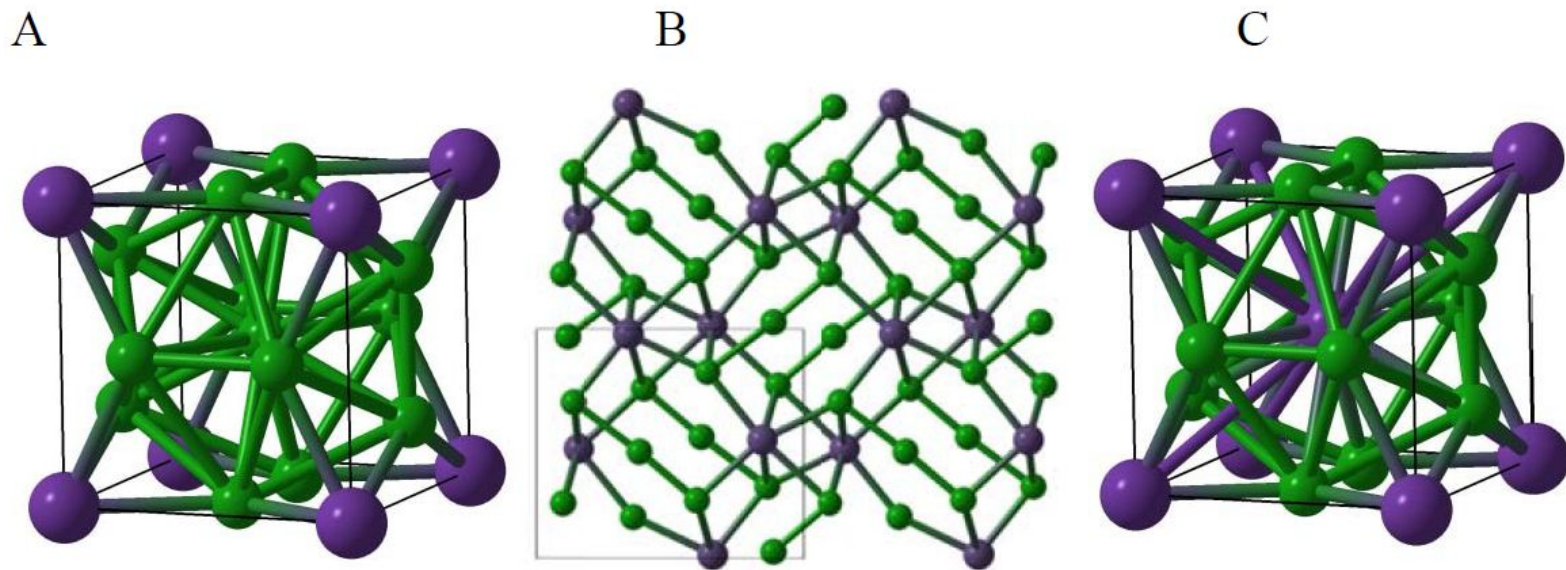
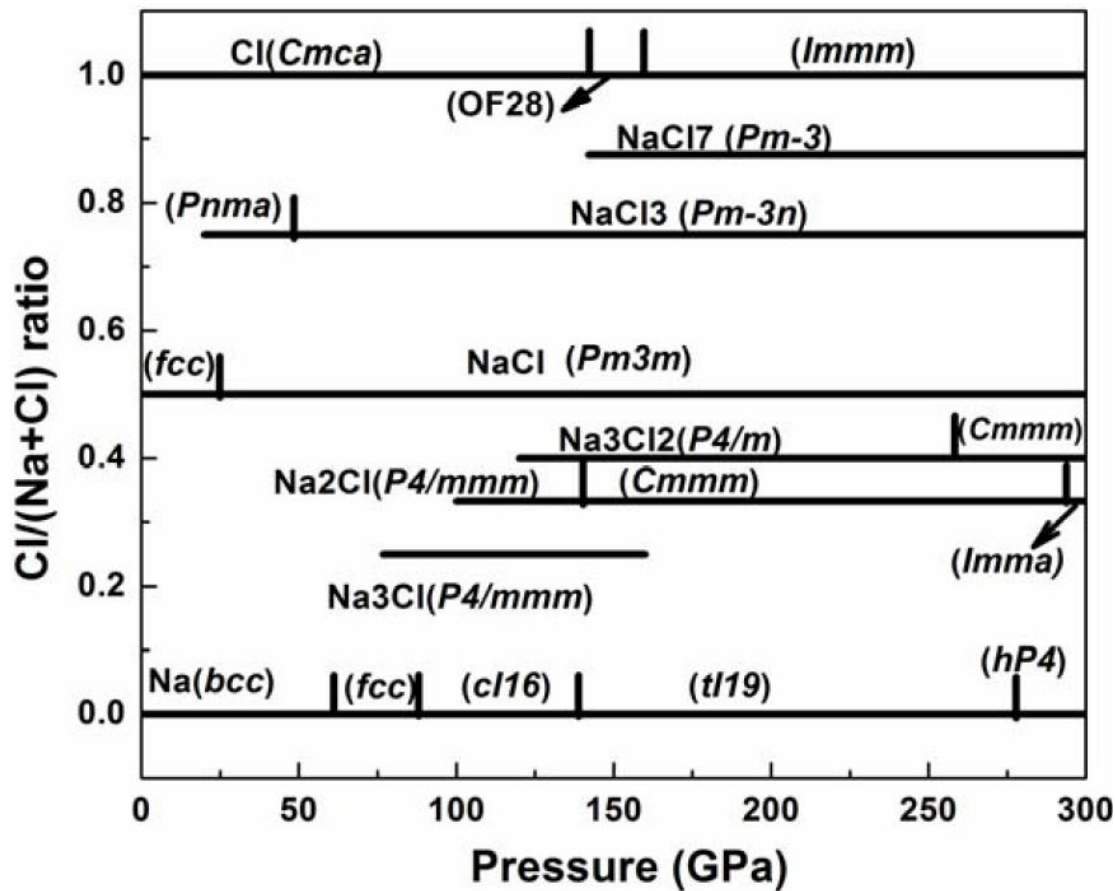


Figure 2. Crystal structures of NaCl_3 and NaCl_7 : (A) $Pm\bar{3}$ - NaCl_7 , (B) $Pnma$ - NaCl_3 , (C) $Pm\bar{3}n$ - NaCl_3 . Blue and green spheres – Na and Cl atoms, respectively.

(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”

Забегаю 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)