ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ВЕЩЕСТВ ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВ

БУЛЫЧЕВ
БОРИС МИХАЙЛОВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ. СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ, ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ, НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ VK.COM/TEACHINMSU.

БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ЦЫСЬ ДИАНУ ДМИТРИЕВНУ

Оглавление

Лекция 1 8
Историческое введение 8
Химическая связь. Значение валентных электронов в валентных взаимодействиях ... 8
Чем химические взаимодействия отличаются от невалентных, физических 8
Типы химической связи 8
Ионная связь 9
Понятие электроотрицательности 9
Цвиттер-ионы 9
Карбанионы карбокатионы. Положения, касательно ионной связи 10
Лекция 2 12
Ковалентная связь. Правило эффективного атомного номера 12
Типы ковалентной связи: классическая 12
Донорно-акцепторные связи. 13
Ковалентная связь металл-металл 13
Строение октохлордиренат иона 14
Кластеры 16
Связи в переходных и непереходных металлах 16
Получение комплексов диборена 17
Прочность связи 17
Образование мостиковых структур: многоцентровые ковалентные связи, банановая связь 18
Лекция 3 20
Металлическая связь 20
Валентные и свободные зоны 20
Стабильность состояния, метастабильность, нестабильность. Отличие от переходного состояния. Энергия активации. 21
Лекция 4 22
Попытки металлизации водорода 22
Гелий и сверхтекучесть 22
Использование веществ с большим количеством ядер водорода: силан. Сверхпроводимость сероводорода. 22

Как себя ведут металлы при высоком давлении? На примере цезия 23
Структура бора 25
Сжимаемость 25
Лекция 5 26
Валентность 26
Комплексы 26
Проблемы теории валентности 26
Понятие гипервалентности 27
Гипервалентность: связывающие и разрыхляющие орбитали 27
Случаи неприменимости понятия валентности: ферроцен 28
Валентность в органической химии 28
Степень окисления 29
Лекция 6 31
Межмолекулярные невалентные взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовы силы) 31
Пи-пи стэккинг 31
Поляризационные взаимодействия: определение атом-атомных потенциалов, значение в химии 31
Дипольные взаимодействия с примерами 31
Молекулярные комплексы с переносом заряда 32
Лекция 7 33
Супрамолекулярная химия 33
Газовый гидрат 34
Контактная стабилизация 34
Клатраты 36
Классификация клатратов. Адсорбция. Металлоорганические каркасы 36
Лекция 8 38
Упаковочные клатраты, клатраты на основе мочевины 38
Интеркаляты 38
Газовые гидраты 38
Метановый газовый гидрат, применение 39
Лекция 9 40

Нанотрубки. Обнаружение фуллеренов внутри них 40
Циклодекстрин 41
Краун-эфиры: селективный аналитический маркер 42
Примеры краун-эфиров и их применение 42
Полифенилен 43
Реакции с краун-эфирами 43
Темплатный синтез. Получение циклобутана: вопросы обладания ароматичностью 44
Отличие супрамолекулярной химии от нанохимии 44
Лекция 10 45
Кислоты и основания по Аррениусу, Бренстеду-Лоури. "Типовые вещества". Растворители. 45
Изменчивость свойств традиционных кислот и оснований, растворителей. Примеры 45
Чем определяется сила кислоты? 46
Использование дифференцирующего растворителя 46
Суперкислоты 47
Гетерогенный катализ на суперкислотных центрах гетерогенных катализаторов 47
Комплекс Густавсона 47
Что такое гидролиз? 48
Лекция 11 49
Что такое материал? 49
Химическое материаловедение 50
Клик-реакция Фокина 50
Soft chemistry 50
Растворители 51
Ионные жидкости 52
Флюиды 53
Лекция 12 55
Применение сверхкритической жидкости 55
Рудообразование 55
Методы получения золя, частиц в нанодиапазоне 56

Твердофазные реакции 56
Три типа твердофазных реакций 57
Лекция 13 59
Влияние давления на химические и физические свойства вещества. Сверхпроводящее состояние 59
Классификация фазовых переходов простых веществ 60
Что такое энергия активации и активационный барьер? Алмаз, графит, сажа. Получение резины 62
Полимерный азот 64
Влияние давления на воду. "Непонятные" свойства воды 64
Лекция 14 66
Ртутьсодержащая сверхпроводящая фаза на основе меднооксидной керамики 66
Керамический синтез. Использование техники высокого давления 66
Железосодержащие магнитные вещества. Халькогениды. Теория сверхпроводящего перехода. 66
Лекция 15 68
Метаморфозы металлов при высоком давлении: цезий, натрий, калий 68
Применение алмазов 68
Гидрид кальция, промышленный синтез (раскисление проката) 69
Принцип химического сжатия: получение гидрида натрия 69
"Луковичная структура": получение наночастицы алмаза 70
Лекция 16 71
Историческая справка 71
Фазовый переход графит-алмаз, попытки получения алмаза 71
Получение алмазов в наше время 72
Методы получения алмазов 72
Применение алмазов: микросхемы. Перспективы 73
Лекция 17 74
Формы алмазов 74
Существуют ли более твердые вещества, чем алмаз? 74
Лекция 18 75

Механохимия. Механохимическая активация. Регуляция количества и качества эффектов 75
Самые мощные магниты 75
Криохимия 75
Лекция 19 76
Реакции в газовой фазе 76
Получение чистого титана, применение в микроэлектронике 77
Кластерная химия 78
Нанореактор 78

Лекция 1

Историческое введение

Современной химии чуть больше 100 лет. До этого времени фундаментального в данной науке было достаточно мало. В общей сложности, в то время речь шла о взаимодействии веществ, из этих представлений и формировалось в целом общее представление о химии.

Однако, основной толчок в развитии наука получила уже после технологической революции и после многочисленных вкладов выдающихся химиков.

Химическая связь. Значение валентных электронов в валентных взаимодействиях

Химическая связь — это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы или кристалла как целого. Химическая связь определяется взаимодействием между заряженными частицами (ядрами и электронами). Современное описание химической связи проводится на основе квантовой механики. Основные характеристики химической связи — прочность, длина, полярность.

Валентностью же называют способность атомов образовывать химические связи.

А валентность в свою очередь определяется числом валентных электронов атома. В химии валентными электронами называют электроны, находящиеся на внешней оболочке атома. Валентные электроны определяют поведение химического элемента в химических реакциях, то есть они участвуют в образовании химической связи и завершают электронный слой атомов, участвующих в ней.

Чем химические взаимодействия отличаются от невалентных, физических

Химические взаимодействия делятся на два типа:

- Валентные, или исконно химические.
- Невалентные, или физические.

Химические взаимодействия и их основной родовой признак заключается в том, что электроны в данном взаимодействии участвуют везде. Если происходит взаимодействие двух и более невалентных взаимодействий, у вас меняются свойства вещества. Любое химическое изменение сопровождается изменением степеней окисления и валентности.

Типы химической связи

Выделяют 4 вида химических связей:

- Металлическая связь
- Ковалентная связь
- Ионная связь

- Ван-дер-ваальсова связь (невалентные взаимодействия, физические)

При образовании химических связей происходят изменения валентного состояния. Электрон выходит из верхнего уровня с последующим изменением степени окисления атома.

Представления о структуре металла

Металл представляет из себя кристаллическую решетку из положительно заряженных ионов. И именно среди ионов данной решетки находится перспективный для образования связи свободный ион.

Ионная связь

Ионная связь представляет собой сильную химическую связь, возникающую в результате электростатического притяжения катионов и анионов. Обычно возникает между атомами с большой разностью электроотрицательностей, при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью. В ионной связи имеет место электростатическое взаимодействие с силой, соответсвующей закону Кулона.

Понятие электроотрицательности

Под понятием электроотрицательности Лайнус Полинг понимал способность атома в молекуле притягивать электроны при связывании с другими атомами. Электроотрицательность характеризует способность атома к поляризации химических связей. Электроотрицательность зависит не только от расстояния между ядром и валентными электронами, но и от того, насколько валентная оболочка близка к завершенной. Атом с 7 электронами на внешней оболочке будет проявлять гораздо большую электроотрицательность, чем атом с 1 электроном.

Фтор является "чемпионом" электроотрицательности по двум причинам. Во-первых, он имеет на валентной оболочке 7 электронов (до октета недостает всего одного электрона) и, во-вторых, эта валентная оболочка ($...2s^2\ 2p^5$) расположена близко к ядру. Например, в соединении NaF поделенная электронная пара оттянута к атому фтора так сильно, что можно, почти не погрешив против истины, приписать фтору целый отрицательный, а натрию – целый положительный заряд

Цвиттер-ионы

Цвиттер-ионами называют молекулы, которые, являясь в целом электронейтральными, в своей структуре имеют части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды. Их иногда называют внутримолекулярными солями и, иногда, ионными диполярными соединениями.

Некоторые химики относят к цвиттер-ионам лишь соединения с зарядами на несоседних атомах, поскольку существуют также соединения с зарядами на соседних

атомах (например, N-оксиды аминов). Цвиттер-ионные соединения высокополярны и поэтому, как правило, обладают хорошей растворимостью в полярных растворителях (воде, диметилсульфоксиде и т. п.) и слабой — в большинстве органических неполярных растворителей.

Яркими примерами подобных соединений являются аминокислоты и соли витаминов.

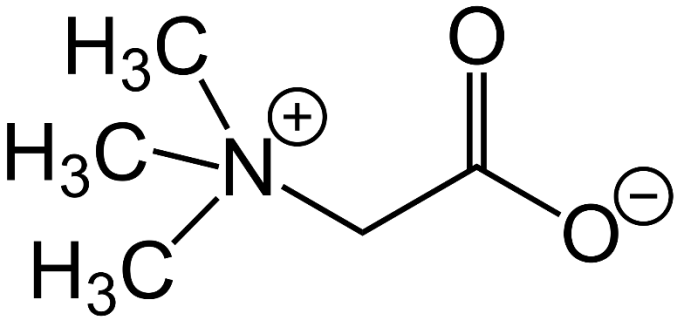

Рисунок 1.1 Бетаин, типичный представитель цвиттер-ионов

Карбанионы карбокатионы. Положения, касательно ионной связи

Карбанион это анион, содержащий чётное число электронов со свободной электронной парой на четырехвалентном атоме углерода, а карбкатион это частица, в которой на атоме углерода сосредоточен положительный заряд, атом углерода имеет вакантную p-орбиталь. Карбкатион — сильная кислота Льюиса, обладает электрофильной активностью.

Между образовавшимися ионами возникает электростатическое притяжение, которое называется ионной связью. Вернее, такой взгляд удобен. На деле ионная связь между атомами в чистом виде не реализуется нигде или почти нигде, обычно на деле связь носит частично ионный, а частично ковалентный характер. В то же время связь сложных молекулярных ионов часто может считаться чисто ионной. Важнейшие отличия ионной связи от других типов химической связи заключаются в ненаправленности и ненасыщаемости. Именно поэтому кристаллы, образованные за счёт ионной связи, тяготеют к различным плотнейшим упаковкам соответствующих ионов.

Характеристикой подобных соединений служит хорошая растворимость в полярных растворителях (вода, кислоты и т. д.). Это происходит из-за заряженности частей молекулы. При этом диполи растворителя притягиваются к заряженным концам молекулы, и, в результате Броуновского движения, «растаскивают» молекулу вещества на части и окружают их, не давая соединиться вновь. В итоге получаются ионы, окружённые диполями растворителя.

Наноматериалы

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Наноматериалы — материалы, созданные с использованием наночастиц или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале. К наноматериалам относят объекты, один из характерных размеров которых лежит в интервале от 1 до 100 нм.

Лекция 2

Ковалентная связь. Правило эффективного атомного номера

Ковалентная химическая связь, образована перекрытием (обобществлением) пары валентных (находящихся на внешней оболочке атома) электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

Ковалентная связь включает в себя многие виды взаимодействий, включая σ-связь, π-связь, металлическую связь, банановую связь и двухэлектронную трёхцентровую связь.

С учётом статистической интерпретации волновой функции М. Борна плотность вероятности нахождения связывающих электронов концентрируется в пространстве между ядрами молекулы. В теории отталкивания электронных пар рассматриваются геометрические размеры этих пар. Так, для элементов каждого периода существует некоторый средний радиус электронной пары (Å):

0,6 для элементов вплоть до неона; 0,75 для элементов вплоть до аргона; 0,75 для элементов вплоть до криптона и 0,8 для элементов вплоть до ксенона.

Правило эффективного атомного номера: В комплексных соединениях центральный атом металла будет окружать себя таким числом лигандов, что общее число электронов в атоме металла будет таким же, как и в атоме ближайшего инертного газа. Число электронов в атоме металла-комплексообразователя называют эффективным атомным номером (ЭАН).

Направленность и насыщаемость ковалентной связи, отличия от ионной связи

Ковалентная связь по своей сути является направленной, поскольку электронная плотность МО сосредоточена в ближайшем и ограниченном объеме пространстве взаимодействующих атомов, определяемом направлением перекрывания АО. И насыщаемой, поскольку в ограниченном объеме пространства возможно размещение ограниченного числа электронных пар при соблюдении принципа Паули.

Типы ковалентной связи: классическая

Общее понятие “ковалентная связь” включает несколько ее вариантов – “классические” ковалентные двухцентровые связи, полярные, многоцентровые. В последние годы в этом же разделе рассматриваются донорно-акцепторные, агостические и дативные связи, хотя это, видимо, не совсем правомерно, т.к. они образуются без изменения валентного состояния атомов, а последние вообще возникают как следствие образования «нормальной» ковалентой связи. Но, с одной стороны, методологически все они описываются одними и теми же уравнениями в методе МО, а, с другой, отражают особенности ковалентного связывания между

неметаллами, металлами и неметаллами, и их различными комбинациями в гомо- и гетероядерных структурах.

Сдвиг электронной плотности к наиболее электроотрицательному атому, в конце концов, приводит к поляризации, ионизации фсвязи, а затем и к образованию соединения, построенного по ионному типу. Отсюда - ионная связь – крайний случай ковалентной, а другой крайний случай - “классическая” ковалентная двухцентровая σ-связь, обусловленная перекрыванием s-орбиталей и наблюдаемая, например в молекуле водорода. При подобном связывании электронная пара находится точно по центру линии водород-водород. Перекрывание p-орбиталей, расположенных вне линии соединяющей атомы, приводит к образованию π-связей и соединений с кратными связями. В основном это многочисленные органические и металлорганические соединения, но среди них есть и неорганические вещества, например, диазот или окись углерода с тройными связями между атомами. Органические соединения с кратными связями относятся к предмету органической химии и, в общем, их рассмотрение, с одной стороны, выходит за рамки данной лекции, а, с другой, уже достаточно тривиально. В то же время образование соединений с кратными связями М-М еще сравнительно недавно было необычно и ново.

Донорно-акцепторные связи.

Донорно-акцепторное взаимодействие — это перенос заряда между молекулами донора и акцептора без образования между ними химической связи; или передача не поделённой электронной пары от донора к акцептору, приводящая к образованию связи.

Донорно-акцепторная связь образуется часто при комплексообразовании за счет свободной пары электронов, принадлежавшей (до образования связи) только одному атому (донору). Донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной только происхождением связевых электронов. Реакция аммиака с кислотой состоит в присоединении протона, отдаваемого кислотой, к не поделённым электронам азота

Ковалентная связь металл-металл

Органические соединения с кратными связями относятся к предмету органической химии и, в общем, их рассмотрение, с одной стороны, выходит за рамки данной лекции, а, с другой, уже достаточно тривиально. В то же время образование соединений с кратными связями М-М еще сравнительно недавно было необычно и ново.

Кратные связи метал-металл, наблюдаемые в кластерных соединениях невысокой нуклеарности, а обычно в биядерных комплексах, могут быть двойными, тройными и даже четверными, что приводит к существенному сокращению межатомного расстояния М-М против наблюдаемого в компактном металле. Впервые эти связи были открыты в биядерных хлоридах рения, находящегося в степени

окисления +3, прежде всего в Re2Cl8-2, имеющем кратность связи равную 4 и наиболее «старую» историю существования

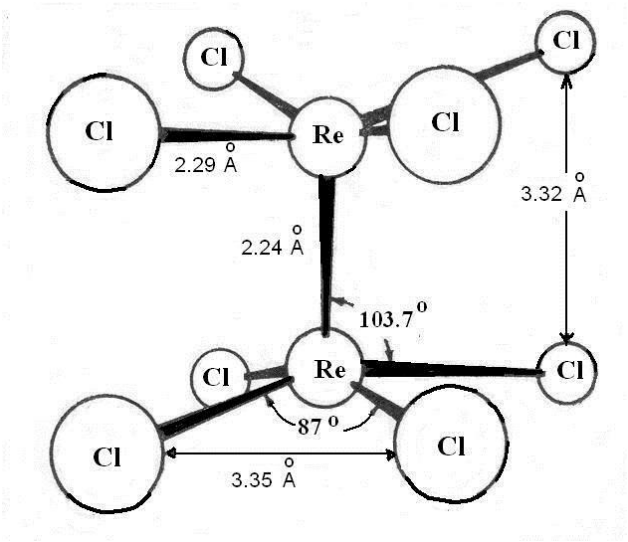

Рисунок 2.1 Строение октахлордиренат-иона

Строение октохлордиренат иона

В этом анионе длина связи Re-Re=2.24 Å, в то время как в металле она равна 2.75 Å. Теория, объясняющая образование кратных связей этого типа, относительна проста и понятна и впервые разработана одним из первооткрывателей соединений этого типа Ф. Коттоном в 1964 году.

При сближении двух атомов металлов между парами d-орбиталей в силу свойств их симметрии могут возникнуть только пять ненулевых перекрываний dz2 , dyz, dxz, dxy и dx2-y2 . Положительное перекрывание двух dz2-орбиталей приводит к образованию связывающей σ-орбитали. Это первая и наиболее прочная составляющая связи Re-Re. Каждое из положительных перекрываний dxz и dyz-орбиталей, приводит к двум π-составляющим связи Re-Re, расположенным в плоскостях xz и yz. Оставшиеся dxy и dx2-y2-орбитали должны участвовать в образовании наиболее слабой δ-связи.

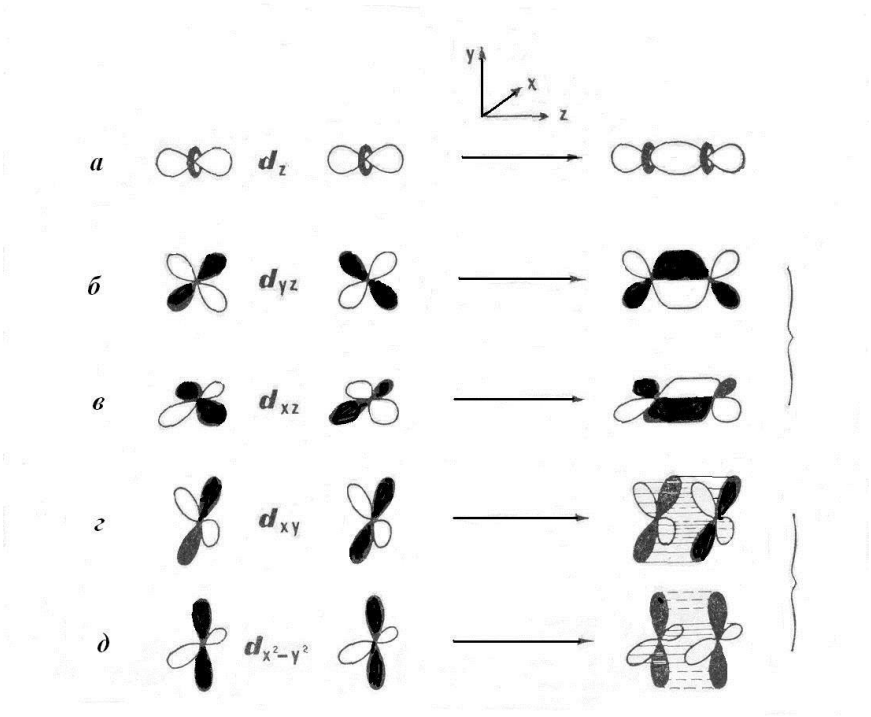

Рисунок 2.2. Пять ненулевых перекрываний d-орбиталей двух атомов металла

Однако, dx2-y2-орбитали расположены так, что ориентированы к лигандам (в анионе Re2Cl8-2 к атомам хлора, они участвуют в образовании σ-связи металл-лиганд и из рассмотрения исключаются. Таким образом, четвертая компонента связи M-M обеспечивается перекрыванием двух dxy-орбиталей, при этом такое перекрывание становится возможным только при расположении орбиталей строго друг под другом. Именно поэтому хлорные лиганды в Re2Cl8-2 расположены в энергетически невыгодной заслоненной конформации. Поскольку атом рения в анионе имеет формальную степень окисления +3, то на каждом атоме остается 7-3=4 валентных электрона (d4 электронная конфигурация). Эти восемь электронов от двух атомов Re заполняют связывающие орбитали, давая σ2π4δ2 конфигурацию. При этом разрыхляющие орбитали остаются вакантными. Поскольку порядок связи определяется как разность между числом связывающих и разрыхляющих электронов, деленная на 2, порядок связи Re-Re в Re2Cl8-2 будет равным 4.

Очевидные пути снижения кратности до 3 – удаление двух электронов с δ-орбитали, что приводит к реализации σ2π4 конфигурации, или прибавление двух электронов на разрыхляющую δ*-орбиталь с образованием σ2π4δ2δ*2 конфигурации. Удаление или приобретение одного электрона дает порядок связи 3,5 с конфигурациями σ2π4δ2δ* или σ2π4δ. Аналогичным образом, заполняя разрыхляющие орбитали или снимая электроны с связывающих орбиталей, можно получить весь набор кратностей вплоть до 1.

Кластеры

Еще большие трудности возникают при попытках определения валентности для атомов, образующих кластеры, π-комплексы, структуры с многоцентровыми связями, металлиды и интерметаллиды и еще много других примеров. Вследствие этого понятие валентность в современной химии, если и применяется в его изначальном виде, то только для ковалентных молекул с направленными, насыщаемыми двухцентровыми локализованными связями, например, почти во всех разделах классической органической химии. Однако и в этом разделе химии появляются работы, которые пробивают бреши в стройной гипотезе Бутлерова, в частности в его постулате о 4-х валентном атоме углерода. Например, в описанном недавно соединении состава (CH3)3Si-CH3-Si(CH3)3 полиэдр у атома углерода тригональная бипирамида, а атом углерода формально 5-ти валентен. Правда, в данном случае ситуация может быть сведена к классике, если рассматривать это соединение как ионное. К сожалению, для этого пока нет убедительных оснований.

Связи в переходных и непереходных металлах

Еще 10-15 лет тому назад считалось, что кратные связи M-M могут существовать только у элементов переходных периодов, поскольку согласно теоретическим представлениям для их образования необходимо участие орбиталей с квантовым числом углового момента равным 2 (d-орбитали) или больше (f,g-орбитали). Но в конце XX и начале XXI веков и этот запрет теоретиков, как и многие другие запреты в химии, был снят, поскольку экспериментаторами были получены соединения непереходных элементов не только с одинарными, но двойными и даже с тройными связями. Ими стали металлорганические соединения 12 группы с одинарными связями M-M (например, $[Zn+1R]^2$) и, конечно, многочисленные соединения 13 группы, получаемые практически одним методом - восстановлением металлорганических производных MR3 с стерически затрудненным R щелочными металлами, и гетерометаллические соединения 12 и 13 групп.

Из соединений с двойными связями получен, например, комплекс диборена L(H)B=B(H)L. К настоящему времени вершиной этих работ являются ионные комплексы состава Na_2[RMMR], где M-Al, Ga, в которых постулируется тройная связь M-M. Так, в галлиевом комплексе расстояние M-M равно 2.32 Å при сумме ковалентных радиусов 2.52 Å. Это кратчайшее из известных расстояний Ga-Ga.. Но квантово-химического обоснования этих фактов, прежде всего объяснения причин и вообще объяснения факта и возможности существования тройной связи у непереходных металлов, пока не имеется

Получение комплексов диборена

При образовании трехцентровой связи атом бора формально приобретает законченную оболочку ближайшего инертного газа. Естественно, что каждый фрагмент B-H в подобной или, как ее иногда называют, “банановой” связи B-H-B, в которой пара электронов делокализована между тремя центрами, менее прочен, чем “классическая” двухцентровая локализованная связь B-H. Но в целом, возникающая при этом молекула диборана, вполне устойчива и именно она, а не мономерный боран существует как индивидуальное вещество.

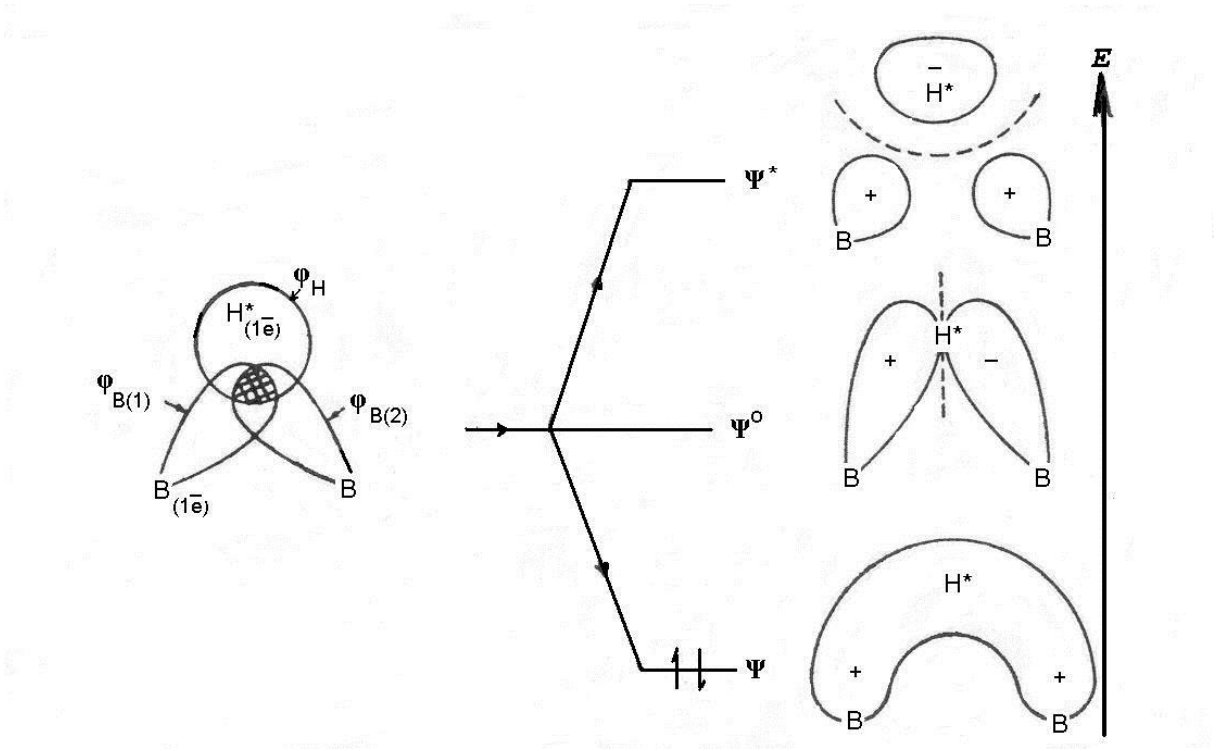

Рисунок 2.3 Образование трехцентровой двухэлектронной связи B-H-B и энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей.*

Прочность связи

Прочность ковалентной связи — устойчивость общей электронной пары к разрыву. Прочность связи определяет химическую активность вещества: чем меньше прочность связи, тем легче вещество вступает в химические реакции. Прочность связи зависит от её длины и кратности.

Таким образом, ковалентные связи обладают насыщаемостью. Они направленны и имеют определенную прочность, длину и валентные углы. Взаимной ориентацией связей в пространстве в основном и обусловлена форма образующихся молекул.

Для кристаллов с ковалентной связью характерно значительное перекрывание электронных оболочек атомов. В алмазе, например, четыре внешние электрона атома углерода обобществлены четырьмя соседними атомами. Образуется простирающаяся по всему объему кристалла тетраэдрическая сетка связей С—С, прочность которых того же порядка, что и связь между атомами углерода в органических молекулах (и та же длина связи 1,54-10 см). Кристалл является прочным, плавится при высоких температурах. Ковалентные кристаллы образованы элементами, промежуточными между металлами и неметаллами

При движении по группе сверху вниз, по мере увеличения главного квантового числа валентных электронов, растут размеры валентных АО, что приводит к ухудшению условий для их гибридизации, уменьшению электронной плотности в области перекрывания АО при образовании ковалентных связей, к увеличению их длины, а значит, и к уменьшению прочности. Эта тенденция хорошо видна на примере соединений элементов с водородом

Образование мостиковых структур: многоцентровые ковалентные связи, банановая связь

Самыми необычными в настоящий момент остаются многоцентровые ковалентные связи (иногда говорят координационные связи), образованные не в результате спаривания электронов от двух атомов, а в результате обобществления двух электронов тремя или более центрами, т.е. образование многоцентровых двухэлектронных связей. Таким образом, изначально с точки зрения теории Льюиса эта связь, будучи электронодефицитной, не могла существовать, поэтому вопросы строения ряда соединений, таких как бороводороды и первого представителя этого ряда диборана, металлорганические соединения, галогениды и гидриды легких металлов, катиона метония –CH5 и большом числе других органических и неорганических соединениях долгое время оставались загадочными и были предметами острейших дискуссий. В настоящее время описание многоцентровых связей базируется на методе МО. Например, при взаимодействии двух атомов бора и атома водорода каждый из них представляет по одной орбитали, в результате чего возникают две разрыхляющие и одна связывающая орбиталь, которая и заполняется парой электронов, представляемых атомом водорода (1 электрон) и двумя атомами бора (условно по 0.5 электрона от каждого)

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

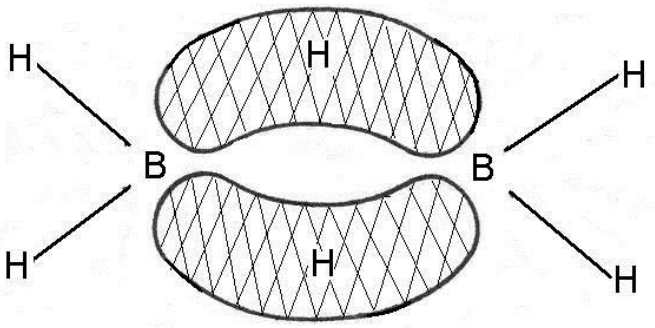

Рисунок 2.4. Представитель структуры с «банановым» типом связи

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 3

Металлическая связь

Металлическая связь это связь, образующаяся в результате взаимодействия электронного газа, состоящего из валентных электронов, с остовом кристаллической решетки, состоящем из положительно заряженных ионов металла, находящихся в динамическом равновесии с незаряженными атомами. Другое, несколько неожиданное определение металлической связи – это ковалентная ненасыщаемая и ненаправленная связь. Таким образом, в металле каждый электрон как бы принадлежит всем атомам одновременно, а кристалл металла можно рассматривать как одну гигантскую молекулу, в которой все атомные орбитали превращаются в молекулярные орбитали, распределенные или делокализованные по всей молекуле и при этом незначительно различающиеся по энергиям. Это является следствием того, что в металлах и подобных им соединениях запрещенная зона, разделяющая валентную зону и зону проводимости, исчезающе мала, поскольку для этих веществ она составляет сотые доли eV, тогда как для изоляторов или ковалентно связанных веществ превышает 5 eV. В результате электронный газ свободно переходит из соприкасающихся или даже смешанных зон практически без затрат энергии. Отсюда следует, что в металлах полностью отсутствует ковалентная составляющая, чего нет даже в ионных соединениях.

Валентные и свободные зоны

В “химическом” подходе (теория «плотной химической связи») зонная теория описывается в терминах теории молекулярных орбиталей, рассматривающей небольшие молекулы конечных размеров, но распространенной на случай бесконечных трехмерных структур (рис. 9). Подобный подход ведет к неограниченному увеличению количества МО (в металлах ~6·1023) и, как следствие, к уменьшению энергетических различий между соседними орбиталями и энергетического зазора между связывающей и антисвязывающей орбиталями. В этих условиях нет смысла рассматривать каждый из энергетических уровней как одну МО, поэтому говорят об энергетических состояниях.

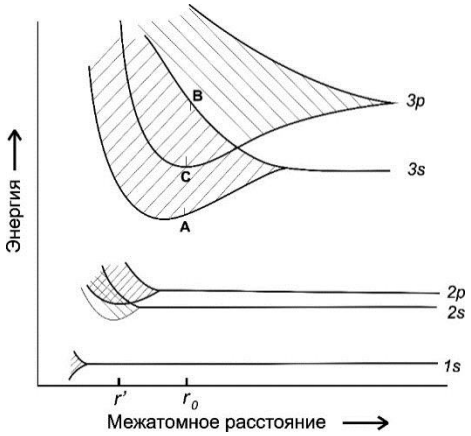

Рисунок 3.1 Схема зонной структуры металлического натрия

Можно ли из натрия сделать сверхпроводник?

Для того, чтобы из натрия сделать сверхпроводник, необходимо из валентной зоны сделать зону проводимости. Для этого необходимо уменьшить расстояние, это возможно сделать только с помощью давления, температура не повлияет.

Сжимаемость вещества, металлизация

Сжимаемость — свойство вещества изменять свой объём под действием всестороннего равномерного внешнего давления. Считалось, что процесс металлизации напрямую связан с процессом сжимаемости и любой неметаллический элемент возможно металлизировать под высоким давлением.

Стабильность состояния, метастабильность, нестабильность. Отличие от переходного состояния. Энергия активации.

В данном случае состояния различаются по степени воздействия возмущения на систему. При стабильно состоянии, стабильность сохраняется при сколь угодно больших возмущениях, метастабильность, состояние стабильности сохраняется при не очень больших возмущениях, ну и нестабильное состояние теряет стабильность при сколь угодно малых значениях возмущения.

Физический смысл энергии активации

Физический смысл заключается в том, что энергия активации, это то количество энергии, которое необходимо сообщить химической системе, для катализа реакции или ее начала.

Лекция 4

Попытки металлизации водорода

В 1996 году Ливерморская национальная лаборатория сообщила, что в ходе исследований были созданы условия для металлизации водорода и получены первые свидетельства его возможного существования. Кратковременно (около 1 мс) было достигнуто давление более 100 ГПа, температура порядка тысяч кельвинов при плотности вещества около 600 кг/м3]. Поскольку предыдущие опыты по сжатию твердого водорода в ячейке с алмазными наковальнями до 250 ГПа не дали результата, целью эксперимента не было получение металлического водорода, а только изучение проводимости образца под давлением. Однако, по достижении 140 ГПа электрическое сопротивление практически исчезло. Ширина запрещенной зоны водорода под давлением составила 0.3 эВ, что оказалось сравнимо с тепловой энергией, соответствующей 3000 К и что свидетельствует о переходе «полупроводник — металл».

Гелий и сверхтекучесть

Сверхтеку́честь — способность вещества в особом состоянии (квантовой жидкости), возникающем при температурах, близких к абсолютному нулю (термодинамическая фаза), протекать через узкие щели и капилляры без трения. До недавнего времени сверхтекучесть была известна только у жидкого гелия, однако в 2000-е годы сверхтекучесть была обнаружена и в других системах: в разрежённых атомных бозе-конденсатах, твёрдом гелии.

Сверхтекучесть объясняется следующим образом. Поскольку атомы гелия являются бозонами, квантовая механика допускает нахождение в одном состоянии произвольного числа частиц. Вблизи абсолютного нуля температур все атомы гелия оказываются в основном энергетическом состоянии. Поскольку энергия состояний дискретна, атом может получить не любую энергию, а только такую, которая равна энергетическому зазору между соседними уровнями энергии. Но при низкой температуре энергия столкновений может оказаться меньше этой величины, в результате чего рассеяние энергии попросту не будет происходить. Жидкость будет течь без трения.

Современные исследования по металлизации водорода

На данный момент подтверждено существование металлического водорода в лабораторных условиях, успешные эксперименты были проведены с 2015 года и продолжаются в настоящее время.

Использование веществ с большим количеством ядер водорода: силан. Сверхпроводимость сероводорода.

Сверхпроводи́мость — свойство некоторых материалов обладать строго нулевым электрическим сопротивлением при достижении ими температуры ниже

определённого значения (критическая температура). Известны несколько сотен соединений, чистых элементов, сплавов и керамик, переходящих в сверхпроводящее состояние. Сверхпроводимость — квантовое явление. Оно характеризуется также эффектом Мейснера, заключающимся в полном вытеснении магнитного поля из объёма сверхпроводника. Существование этого эффекта показывает, что сверхпроводимость не может быть описана просто как идеальная проводимость в классическом понимании.

Открытие в 1986—1993 гг. ряда высокотемпературных сверхпроводников далеко отодвинуло температурную границу сверхпроводимости и позволило практически использовать сверхпроводящие материалы не только при температуре кипения жидкого гелия (4,2 К), но и при температуре кипения жидкого азота (77 К), гораздо более дешёвой криогенной жидкости.

В 2015 году был установлен новый рекорд температуры, при которой достигается сверхпроводимость. Для H_2S (сероводород) при давлении 100 ГПа был зафиксирован сверхпроводящий переход при температуре 203 К (-70 °С)

Как себя ведут металлы при высоком давлении? На примере цезия

Цезий образует кристаллы кубической сингонии (объёмно-центрированная решётка), пространственная группа Im3m, параметры ячейки a = 0,6141 нм, Z = 2. При высоком давлении может переходить в другие полиморфные модификации. Цезий — парамагнетик.

Физики применяют для своих аппаратов высокого давления наиболее высокопрочные стали и сверхтвердые сплавы на основе карбидов вольфрама. Однако давление, развиваемое внутри камер этих аппаратов, иногда так велико (до 100 000 ат), что пока нет таких сталей, которые смогли бы выдержать огромные напряжения, возникающие при этом в стенках камеры. Но здесь на помощь ученым приходит само же давление. Оказалось, что при высоких давлениях сильно возрастает пластичность и прочность сталей и сплавов.

Выяснилось, что не только механические, но и электрические и магнитные свойства сталей и других материалов существенно улучшаются, если подвергнуть их выдержке при давлении в 25 000 ат и более. Сталь под таким давлением становится втрое прочнее. Хрупкий черный чугун, фосфористые бронзы, бериллий и даже мрамор делаются пластичными и ведут себя, как глина. После снятия давления полезные изменения свойств частично удерживаются материалом.

Проводились исследования свойств материалов и при более высоком давлении.

В Институте физики высоких давлений АН СССР, которым руководит академик Л.Ф. Верещагин, установили, что при давлении в 10 000 ат металлы становятся текучими. При этом они как бы облагораживаются - даже самые хрупкие металлы приобретают некоторую пластичность. Прочность металлов возрастает в 2 - 2.5 раза. Выяснилось, что под высоким давлением можно выдавливать трубы и прутки любого сложного профиля, причем с большой скоростью - более 100 м/сек. Опыты показали, что металлические трубы, полученные таким способом, достаточно прочны. Были проведены широкие исследования по выдавливанию различных цветных и черных металлов.

Оказывается, в металле, находящемся в жидкости под высоким давлением, трещины и раковины исчезают, поры затягиваются, разрывы сглаживаются. Вода залечивает не только внутренние пороки металла. Она устраняет поверхностные раны и трещины, что значительно упрочняет металл. Вот почему и создали такой необычный прокатный стан.

Советские ученые решили заставить воду не только обрабатывать металлические листы, но и изготовлять из металлов различные сверхпрочные детали и проволоку. В том же институте создана установка для получения прочной и в то же время весьма пластичной проволоки. В ней проволока выдавливается через небольшое отверстие в жидкость, сжатую до 8000 ат! Она вдвое прочнее проволоки, полученной обычным волочением. При помощи той же установки можно получать сверла и шестерни, трубы и фасонные детали. Для этого надо лишь сменить рабочий наконечник установки.

Новые методы открывают небывалые возможности для техники настоящего и будущего

Высокое давление для обработки металлов можно использовать еще и по-другому. Сотрудники Института гидродинамики АН СССР под руководством В. В. Войцеховского построили и в различных условиях испытали сверхмощный водомет со струей, способной производить давление более 40 000 ат. Это вполне соизмеримо с давлением, возникающим при взрыве. Мощную силу воды предполагается использовать для решения важной технической задачи - упрочнения металлических изделий высоким давлением.

Аномальные свойства натрия. Свойства гелия

При нормальных условиях гелий — газ без цвета и запаха. Плотность 0,178 кг/м3, t кипения — 268,93° С. Гелий - единственный элемент, который в жидком состоянии не отвердевает при нормальном давлении, как бы глубоко его ни охлаждали.

Структура бора

Бор похож на углерод по своей способности образовывать стабильные ковалентно связанные молекулярные сетки. Даже неупорядоченный (аморфный) бор содержит икосаэдрические мотивы B12 кристаллического бора, которые связаны друг с другом без образования дальнего порядка. Кристаллический бор — очень твёрдый чёрный материал с температурой плавления выше 2000 °C. Он образует четыре основные полиморфные формы: α-ромбоэдрический и β-ромбоэдрический (α-R и β-R), γ и β-тетрагональный (β-T); также существует α-тетрагональная фаза (α-T), но ее очень трудно получить в чистом виде. Большинство фаз основаны на икосаэдрических мотивах B12, но γ-фазу можно описать как фазу типа NaCl с чередующимся расположением икосаэдров и атомных пар B2, γ-фазу можно получить путем сжатия других фаз бора до 12—20 ГПа и нагревания до 1500—1800 °C; она остаётся стабильной после понижения температуры и давления. T-фаза образуется при аналогичных давлениях, но при более высоких температурах (1800—2200 °C). Что касается α и β фаз, то они могут сосуществовать при условиях окружающей среды, причем β-фаза является более стабильной. При сжатии бора выше 160 ГПа образуется фаза бора с неизвестной структурой, которая является сверхпроводящей при температуре 6—12 K.

Сжимаемость

Сжимаемость, способность вещества изменять свой объём под действием всестороннего давления. С. обладают все вещества. Если вещество в процессе сжатия не испытывает химических, структурных и других изменений, то при возвращении внешнего давления к исходному значению начальный объём восстанавливается. У твёрдых тел, имеющих поры, трещины и другие неоднородности структуры, практически обратимая С. Может наблюдаться только при достаточно высоком давлении

Теплое плотное вещество

Тёплое плотное вещество. Оно же ТПВ, WDM, горячая плотная материя, тёплая плотная материя, разогретое плотное вещество. Агрегатное состояние вещества, которое по своим параметрам находится между твёрдым телом и идеальной плазмой.

Лекция 5

Валентность

Валентность это способность атомов присоединять или замещать определённое число атомов или атомных групп с образованием химической связи. иногда, в некоторых учебниках это то или иное число, показывающее со сколькими атомами одновременно может соединяться атом данного элемента или просто число химических связей, осуществляемых атомами. Без уточнения, какова природа этих связей, что конечно следует признать недопустимым упрощением.

Количественные меры валентности атома элемента служит число атомов водорода и кислорода имеющих валентность 1 и 2, соответственно, которые может присоединять данный элемент с образованием нейтральных молекул гидрида или оксида в этом определении кодовым словом является слово *нейтральный.*

Комплексы

Комплексная частица, координационная частица — сложная частица, способная к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, образованная из других, более простых частиц, также способных к самостоятельному существованию. Иногда комплексными частицами называют сложные химические частицы, все или часть связей в которых образованы по донорно-акцепторному механизму.

Комплексообразователь — центральный атом комплексной частицы. Обычно комплексообразователь — атом элемента, образующего металл, но это может быть и атом кислорода, азота, серы, иода и других элементов, образующих неметаллы. Комплексообразователь обычно положительно заряжен и в таком случае именуется в современной научной литературе металлоцентром; заряд комплексообразователя может быть также отрицательным или равным нулю.

Лиганды — атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексообразователя. Лигандами могут быть частицы, до образования комплексного соединения представлявшие собой молекулы (H2O, CO, NH3 и др.), анионы (OH−, Cl−, PO43− и др.), а также катион водорода H+.

Проблемы теории валентности

По теории Льюиса — Лондона валентность атомов определяется числом неспаренных электронов, за счет которых осуществляется химическая связь между атомами.

Образование валентной связи между атомами обусловлено взаимной компенсацией спинов их валентных электронов. Получающаяся при этом электронная пара входит во внешний электронные уровни обоих соединяющихся атомов.

Значения валентности атома определяются нескомпенсированными электронными спинами, возможные варианты которых выводятся из основных характеристик атома — числа электронов во внешнем уровне и его максимальной емкости.

Понятие гипервалентности

Гипервалентные соединения, молекулы или ионы, в состав которых входит атом р-элемента 15–18-й групп периодической системы, имеющий более 8 электронов на валентной оболочке. В Г. с. две связывающие электронные пары распределены в пространстве трёх атомных центров, образуя трёхцентровую четырёхэлектронную связь. Такая гипервалентная связь возникает при взаимодействии заполненной валентной орбитали центр. атома с двумя валентными орбиталями, занятыми каждая одним электроном, двух атомов-лигандов

Гипервалентность: связывающие и разрыхляющие орбитали

По аналогии с атомными s-, p-, d-, f- орбиталями молекулярные орбитали обозначают греческими буквами σ-, π-, δ-, γ-. МО образуются при комбинировании атомных орбиталей при достаточном сближении. Совокупность МО молекулы с указанием её типа и количеством электронов на ней даёт электронную конфигурацию молекулы. Существует 3 типа молекулярных орбиталей: связывающие, разрыхляющие и несвязывающие. Электроны на связывающих молекулярных орбиталях упрочняют связь, на разрыхляющих как бы дестабилизируют (расшатывают). Молекула является устойчивой лишь в том случае, если число электронов на связывающих орбиталях превышает число электронов на разрыхляющих. Электроны, находящиеся на несвязывающих молекулярных орбиталях, участия в образовании химической связи не принимают. Из n исходных атомных орбиталей возникает n МО. Так, при образовании двухатомной молекулы H2 из атомов H из s-орбиталей двух атомов H возникают две двухцентровые МО — одна энергетически более выгодная (связывающая σscв), другая менее выгодная (разрыхляющая σsрaзр), чем исходные атомные орбитали. На связывающей МО электрон большую часть времени пребывает между ядрами (повышается электронная плотность), способствуя их химическому связыванию. На разрыхляющей же МО электрон большую часть времени находится за ядрами, вызывая отталкивание ядер друг от друга.

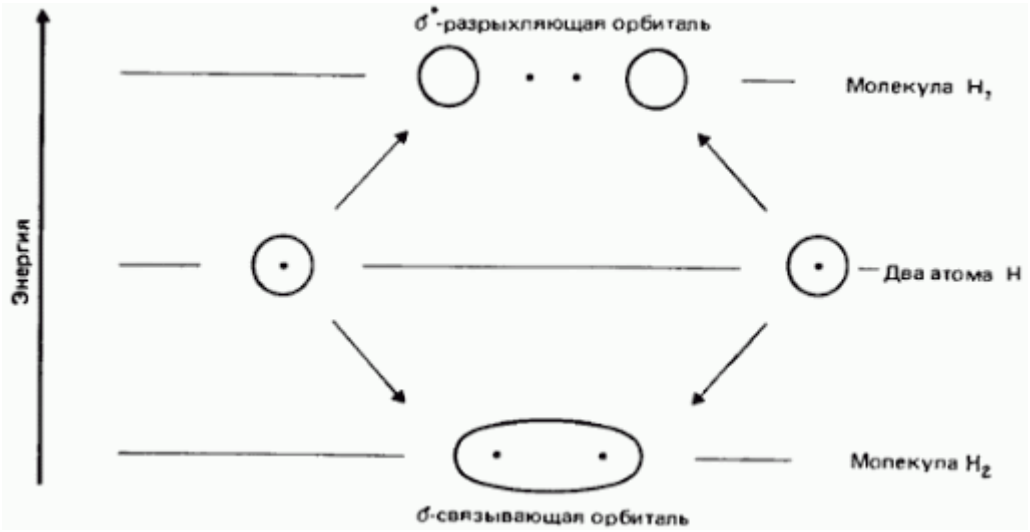

Рисунок 5.1. Пример строения МО

Случаи неприменимости понятия валентности: ферроцен

Многими исследователями было показано, что по общему характеру реакционной способности ферроцен напоминает бензол; это привело к тому, что очень скоро после открытия ферроцен был назван небензоидной ароматической системой. Для него характерны три типа химических превращений: замещение водорода в C5H5-кольцах без разрыва связей Fe—C, окисление по атому Fe и разрыв связи Fe—C.

Реакции электрофильного замещения для ферроцена протекают легче, чем для бензола; при этом образуются как моно-, так и гетероаннулярные (содержащие заместители в разных циклах) дизамещённые производные.

Ферроцен легко и обратимо окисляется до катион-радикала ферроцения (кислородом воздуха в кислой среде, перекисью водорода, иодом, хлоридом железа(III) и т. п.). При окислении не происходит заметных изменений в геометрии молекулы ферроцена. Разбавленные растворы солей ферроцения окрашены в синий цвет, концентрированные — в красный.

Связь Fe—C в ферроцене мало реакционноспособна и разрывается только при действии очень сильных восстановителей: водорода в присутствии катализатора (никель Ренея) (300 °C, 2.5 МПа) либо растворов щелочных металлов в жидком аммиаке или аминах. При взаимодействии ферроцена с аренами в присутствии $AlCl_3$/Al одно кольцо замещается на арен и образуется катион $[Fe(C_5H_5)(Ar)]+$

Валентность в органической химии

В органике господствует теория Бутлерова, основные правила сосредоточены вокруг четырехвалентного углерода.

Валентность определяется как число электронных пар, которыми данный атом связан с другими атомами.

Поскольку в химической связи участвуют только электроны *внешних* оболочек, такие электроны называют *валентными*. Единичная (простая) связь возникает, когда атомы делят между собой одну пару валентных электронов.

Структурные формулы наглядно показывают состав вещества, последовательность связывания атомов друг с другом и валентность элементов. Но если такая подробная информация не нужна, состав вещества можно записывать в виде *сокращенных* химических формул

Подозрительные катионы

Подозрительными катионами называют соединения, имеющие нетипичную валентность. Так, было синтезировано вещество, имеющее пятивалентный углерод.

Степень окисления

Степень окисления атома равна численной величине электрического заряда, приписываемого атому в предположении, что электронные пары, осуществляющие связь, полностью смещены в сторону более электроотрицательных атомов (то есть исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов). В случае ковалентной связи между одинаковыми атомами электроны делят поровну между атомами.

Следует помнить, что степень окисления является сугубо условной величиной, не имеющей физического смысла, но характеризующей образование химической связи межатомного взаимодействия в молекуле.

Степень окисления в ряде случаев не совпадает с валентностью. Например, в органических соединениях углерод всегда четырёхвалентен, а степень окисления атома углерода в соединениях метана CH_4, метилового спирта CH_3OH, формальдегида HCOH, муравьиной кислоты HCOOH и диоксида углерода CO_2, соответственно, равна −4, −2, 0, +2 и +4.

Степень окисления зачастую не совпадает с фактическим числом электронов, которые участвуют в образовании связей. Обычно это молекулы с различными электрондефицитными химическими связями и делокализацией электронной плотности. Например, в молекуле азотной кислоты степень окисления центрального атома азота равна +5, тогда как ковалентность равна 4, а координационное число — 3. В молекуле озона, имеющей сходное с SO_2 строение, атомы кислорода характеризуется нулевой степенью окисления (хотя часто говорят, что центральный атом кислорода имеет степень окисления +4).

Степень окисления в большинстве случаев не отражает также действительный характер и степень электрической поляризации атомов (истинного заряда атомов, определённых экспериментальным путём). Так, и в HCl, и в NaCl степень окисления хлора принимается равной −1, тогда как на самом деле поляризация его атома (относительный эффективный заряд δ^-) в этих соединениях различна: δ_{Cl}(HCl) = −0,17 единицы заряда, δ_{Cl}(NaCl) = −0,9 единицы заряда (абсолютного заряда электрона); водорода и натрия — соответственно +0,17 и +0,90. А в кристаллах сульфида цинка ZnS заряды атомов цинка и серы равны соответственно +0,86 и −0,86, вместо степеней окисления +2 и −2.

На примере хлорида аммония удобно затронуть существующее в современной химии перекрещивание различных понятий. Так, в NH_4Cl атом азота имеет степень окисления −3, ковалентность IV, электровалентность (формальный заряд по Льюису) +1 {аммоний-катион имеет заряд также 1+}, и общую валентность (структурную; общее координационное число) 5, а для его эффективного заряда предлагалось значение −0,45.

Лекция 6

Межмолекулярные невалентные взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовы силы)

Связи, отличные от типичных: ионная, металлическая, ковалентная, называются невалентными взаимодействиями или Ван-дер-Ваальсовы силы. Взаимодействие происходит без образования химических связей. Или связи очень слабые, определяющие состав и структуру вещества

Энергия зависит от расстояния и делится на взаимодействия:

- Электростатическое
- Поляризационное
- Дисперсионное

Пи-пи стэккинг

В одной из одинаковых молекул присутствует некий избыток электронной плотности, а в другой из молекул недостаток электронной плотности. Встречается в органических молекулах, молекулы бензола. На одном конце знак минус на другом знак плюс. Более сложные молекулы укладываются по типу кирпичной кладки друг с другом. На самом деле, меняются принципиально свойства молекул, меняется энергия взаимодействия между молекулами.

Поляризационные взаимодействия: определение атом-атомных потенциалов, значение в химии

Взаимодействие между постоянным диполем и наведённым (индуцированным). Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

До сих пор многие авторы исходят из предположения, что вандерваальсовы силы определяют межслоевое взаимодействие в слоистых кристаллах, что противоречит экспериментальным данным: масштабу анизотропии температуры Дебая и, соответственно, масштабу анизотропии решёточного отражения. Исходя из данного ошибочного предположения построены многие двумерные модели, «описывающие» свойства, в частности графита и нитрида бора.

В последнем случае действуют так называемые силы Казимира и Казимира — Лифшица.

Дипольные взаимодействия с примерами

Диполь-дипольное взаимодействия. Это электростатические взаимодействия между молекулами, которые имеют постоянные диполи. Эти взаимодействия, как правило, необходимы для выравнивания молекул. Пример диполь-дипольного взаимодействия можно увидеть в хлористом водороде (HCl): положительный конец полярной молекулы притянет отрицательный конец другой молекулы и будет влиять на

его положение. Примеры полярных молекул: хлористый водород (HCl) и хлороформ ($CHCl_3$)

Часто молекулы содержат биполярные группы, но не имеют общего дипольного момента. Это происходит, если имеется симметрия в молекуле, которая вызывает дипольное уравновешивание молекул. Это происходит в таких молекулах, как тетрахлорметан и двуокись углерода. Диполь-дипольное взаимодействие между двумя отдельными атомами, как правило, равно нулю, поскольку атомы редко несут постоянные дипольные моменты.

Ион-дипольное взаимодействие заключается в взаимодействии иона и полярной молекулы. Они присоединяются так, что положительные и отрицательные группы находятся рядом друг с другом.

Ион-индуцированное дипольное взаимодействие состоит в взаимодействии иона и неполярной молекулы.

Молекулярные комплексы с переносом заряда

При возбуждении появляется полоса поглощения, указ на увеличение степени переноса заряда. По типам связи комплексы классифицируются как нефизические. Йод-крахмал, как пример. Тут комплекс с переносом заряда. Полный перенос заряда редок, но тем не менее это очень ярко и необычно проявляется при переносе электрона в графите.

Образование комплексов происходит за счет резонансного взаимодействия молекул, одно из которых находится в возбужденном состоянии, другая в основном. Эксимеры и эксиплексы.

Фрустрированные пары Льюиса. Что точно это, никто определения не дал, но переводят как «рыхлые». Суть такова, что если взять кислоту Льюиса и объемный заместитель, а в качестве основания, основание Льюиса, то ионная пара от атомов фосфора спрятана, как и вакантная орбиталь. Энергия взаимодействия все еще никуда не делась. Образовать связь привычную сложно. Расстояние более 4ангстрем, но взаимодействие все равно есть. Получается суперкислота Льюиса. Обнаружили, что между фрагментами встраивается молекула водорода, разрыв и образование гидрида. Водород обратим и может быть удален.

Можно использовать в качестве катализатора. Оказалось, что могут активировать азот. Наличие пуш-пульного механизма. Внедрение азота и его активация. Решает проблему активации азота.

Сконцентрировано все в направлении: супромолекулярная химия. Нет четких границ.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 7

Супрамолекулярная химия

Супрамолекулярная химия(СХ) – относительно новый раздел химии, рассматривающий соединения, молекулярные ансамбли, ассоциаты стехиометрического и нестехиометрического составов, компоненты которых связанны между собой межмолекулярными (невалентными) взаимодействиями. Иными словами СХ – это химия невалентных взаимодействий. К настоящему моменту это наиболее распространенное, хотя и не всеми принятое определение предмета супрамолекулярной химии, что указывает на молодость рассматриваемой научной дисциплины и размытость границ ее действия, но об этом несколько ниже.

Термин «супрамолекулярная химия» был введен в 1973 году Лауреатом Нобелевской премии по химии за 1987 год Ж.-М. Леном. По Лену предмет супрамолекулярной химии можно разбить на две широкие, частично перекрывающиеся области, связанные с:

- Химией супрамолекул, возникающих в результате молекулярного распознавания и последующей межмолекулярной ассоциации двух или нескольких компонентов - рецептора и его субстрата, и которые строят молекулярный каркас из одного сорта молекул (хозяин), в полости которого внедряется другой сорт молекул (гость),
- Химией молекулярных ансамблей, возникающих в результате спонтанной ассоциации неопределенного числа компонентов и имеющих более или менее четко обозначенную микроскопическую организацию (клатраты, везикулы, мицеллы, мембраны; например, одна из разновидностей рибосомы состоит из 55 белковых молекул и трех молекул рибонуклеиновой кислоты, образующих глобулу с размером порядка 200 Å).

Сила взаимодействия в этих конструкциях может колебаться от слабых, наблюдаемых, например, в газовых гидратах и образованных за счет водородных связей, до сильных, образованных д.-а. связями, наблюдаемых, например, в краун-соединениях. При этом следует иметь ввиду, что образование подобных соединений зачастую приводит к стабилизации как хозяйских молекул, строящих каркас и находящихся, например, в энергетически менее выгодной конформации по сравнению с свободной молекулой, например, конформации типа «ванна», так и молекул гостей, иногда даже не существующих в индивидуальном состоянии (например, радикалы). Это явление получило свое особое название «контактная стабилизация молекул». Отсюда следует, что понятие супрамолекулярная химия объединяет самые различные классы веществ, начиная от веществ, рассматриваемых в курсе неорганической химии, и кончая веществами, являющихся предметом химии живого. Из вышесказанного также следует, что многие исследователи изучали вещества, связанные невалентными взаимодействиями, еще задолго до первой формулировки термина супрамолекулярная

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

химия. Более того, большинство терминов, вошедших в это понятие, было предложено в конце XIX и начале XX веков.

Газовый гидрат

В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (то есть решётку хозяина), в котором имеются полости. Установлено, что полости каркаса обычно являются 12- («малые» полости), 14-, 16- и 20-гранниками («большие» полости), немного деформированными относительно идеальной формы. Эти полости могут занимать молекулы газа («молекулы-гости»). Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой M·n·H2O, где M — молекула газа-гидратообразователя, n — число молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём n — переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры.

Полости, комбинируясь между собой, образуют сплошную структуру различных типов. По принятой классификации они называются КС, ТС, ГС — соответственно кубическая, тетрагональная и гексагональная структура. В природе наиболее часто встречаются гидраты типов КС-I (англ. sI), КС-II (англ. sII), в то время как остальные являются метастабильными.

Контактная стабилизация

Стабилизация неустойчивых молекул-хозяев. До сих пор мы рассматривали случаи, когда молекулы хозяина вполне устойчивы и могут существовать в своей собственной кристаллической фазе. Но, как выяснилось в последнее время, имеется достаточно примеров, когда каркас хозяина построен из молекул, которые неустойчивы и не могут построить свою собственную кристаллическую фазу. К примеру, оба клатрата имеют одинаковую структуру с тетрагональной элементарной ячейкой. В случае клатрата никелевого комплекса разложение клатрата и комплекса идет ступенчато по реакциям.

Сначала удаляется гость, в некотором интервале устойчива фаза хозяина, которая затем последовательно теряет два лиганда. Иначе обстоит дело с клатратом цинкового комплекса, который имеет такую же структуру, как и никелевый клатрат. При удалении гостя сразу же разлагается и хозяйский комплекс. Отсюда следует, что хозяйский комплекс может существовать в кристалле только при совместной кристаллизации с гостем, при его невалентной поддержке. Это явление получило название "контактная стабилизация молекул".

Еще более увлекательная картина наблюдается в системе, где в качестве центрального атома выступает медь(II). Контактная стабилизация здесь приводит к реализации не одной, а двух сильно различающихся конформаций молекулы хозяина. Как показали структурные исследования, соединения являются клатратами на базе

хозяйского комплекса, но сам хозяйский комплекс нестабилен. Нет таких температурных и концентрационных условий, при которых он был бы устойчив в своей собственной кристаллической фазе. В системе с роданидом меди состав гипотетического хозяйского комплекса показан красной прерывистой линией.

Контактная стабилизация молекул в своем крайнем проявлении - это стабилизация молекул, неустойчивых в собственной фазе (и, следовательно, не существующих в виде индивидуального вещества), за счет невалентного контактирования с молекулами другого сорта, другой геометрии с образованием надмолекулярной фазы (или надмолекулы). Тем более надмолекулярные процессы могут влиять на выбор конформации, таутомера или изомера той или иной молекулы. Проводя аналогию между ролью атома в химии и молекулы в супрамолекулярной химии (как кирпичиков, из которых создается соответствующая постройка), нужно это иметь в виду. Действительно, если никакими химическими ухищрениями нельзя превратить один элемент в другой (вспомним неудачи алхимиков), то с помощью надмолекулярных процессов можно стабилизировать несуществующую молекулу, радикально изменить ее строение и свойства, то есть как бы формировать кирпичик в процессе кладки.

Уже сейчас ясно, что надмолекулярные процессы (и контактная стабилизация, в частности) играют чрезвычайно важную роль в живой природе. Приведем только один пример. Гемоглобин, глобулярный белок с линейными размерами порядка 55 Б, представляет собой надмолекулу, состоящую из белка четвертичной структуры глобина, который, в свою очередь, состоит из четырех полипептидных субъединиц, связанных между собой лишь межмолекулярными силами. Каждая полипептидная субъединица имеет карман, в котором располагается (опять же без валентных связей) гем - железопорфириновый комплекс. В полости глобина стабилизируется такая конформация гема, в которой имеется гидрофобный карман, вмещающий молекулу кислорода (или углекислого газа) и предохраняющий Fe(II) от окисления, хотя молекула кислорода имеет контакт с атомом железа. В свободном геме Fe(II) необратимо окисляется молекулярным кислородом до Fe(III). Таким образом, чтобы решить проблему доставки кислорода к тканям организма, Природа вынуждена была создать такое достаточно сложное надмолекулярное образование, как гемоглобин, который по объему более чем в 6000 раз превышает объем молекулы кислорода. Стабилизация структуры гемоглобина и его функционирование обеспечиваются разными механизмами, основанными как на ковалентных, так и межмолекулярных взаимодействиях. Среди них контактная стабилизация играет не последнюю роль.

Супрамолекулярные объекты

Кровь-супрамолекулярный объект, есть невалентные взаимодействия. Химия живого. Аномальный лёд. Эс о 2 с водой. Новый элемент нурий, а оказалось, что всего лишь хлор с водой.

Клатраты

Сейчас под клатратами понимают надмолекулярные соединения включения, образованные только за счет вандерваальсовых взаимодействий молекул-гостей с молекулами другого сорта, называемых хозяйскими, из которых построен каркас с полостями для приема гостя. Термодинамическая устойчивость таких соединений обеспечивается подходящей геометрией расположения молекул гостей в полости хозяина (пространственное соответствие, комплементарность), благодаря чему образование слабых, но многочисленных межмолекулярных связей приводит к некоторому выигрышу энергии по сравнению с энергией составляющих клатрат компонентов. При этом каких-либо макроизменений, обычно проявляющихся при образовании более прочных связей, в компонентах соединений включения не обнаруживается. Соотношение компонентов в клатрате, т.е. его стехиометрия, может быть переменным, как в соединениях гидрохинона с инертными газами, так и строго определенным, как в соединениях мочевины с парафинами, в большинстве газовых гидратов или того же гидрохинона, но образующего соединения с сероводородом или фуллеренами.

Классификация клатратов. Адсорбция. Металлоорганические каркасы

По форме полости в клатрате соединения включения классифицируются на:

- Крипто-клатраты (клетки)
- Тубулато-клатраты (трубки)
- Интеркалато-клатраты (слоистые соединения включения)

По характеру взаимодействия «гость-хозяин» они подразделяются на:

- Простые клатраты, например канальные соединения мочевины с парафинами, образующиеся только за счет вандерваальсовых сил (межмолекулярных невалентных взаимодействий),
- Координато-клатраты, например клеточный гидрат триметиламина, образованный за счет водородных связей (при специфических взаимодействиях) (цельное название – криптато-координато-клатрат)
- Клатрато-комплексы – более прочные образования с донорно-акцепторными связями

Существует также классификация по характеру связей в хозяйском каркасе. Это решетчатые клатраты, в который хозяйский каркас построен из молекул, связанных относительно слабыми связями, например, водородными. Типичными представителями клатратов этого типа являются гидрохинон и фенолы, имеющие ОН-группы. Через эти

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

группы строится каркас, состоящий из шести хозяйских молекул. Термическая стойкость такого клатрата может быть на несколько десятков градусов выше температуры плавления каждого из компонентов.

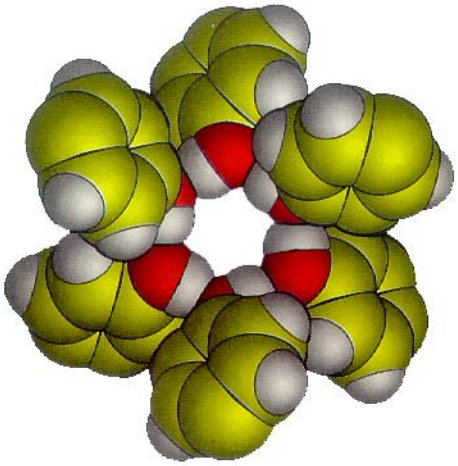

Рисунок 7.1. Полость хозяина, составленная из шести молекул гидрохинона

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 8

Упаковочные клатраты, клатраты на основе мочевины

Весьма распространенными являются клатраты на основе мочевины (рис. 8.1). В клатратном каркасе ее β-модификации все Н-связи распрямлены и плотность резко снижена по сравнению с исходной α-модификацией. В силу этого она сама по себе не может существовать и стабилизируется, включая в свои трубчатые полости молекулы гостя -. в данном случае парафина.

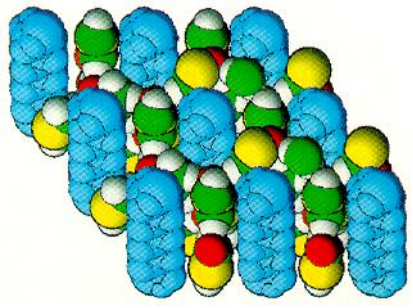

Рисунок 8.1. Молекулы n-парафина в канальных полостях клатратного каркаса из молекул мочевины

Интеркаляты

Слоистые соединения, соединения внедрения, интеркалированные соединения – все это один класс клатратных соединений, в которых атомы или молекулы гостя располагаются в межслоевом пространстве или геометрических пустотах кристаллической решетки. Наиболее известные среди них - соединения внедрения в графит и фуллериды, классифицированные выше как ион-радикальные комплексы с переносом заряда или интеркалато-клатраты

Газовые гидраты

Среди всех известных клатратов с практической точки зрения наибольший интерес представляют газовые, прежде всего метановые гидраты. Особый интерес к ним возник после открытия метановых гидратов в недрах Земли и океана, запасы топлива в которых превышают все другие запасы топлива вместе взятые. Предполагается, что многие глобальные катастрофы на Земле, в том числе в период триаса 230 млн. лет назад и в эпоху палеоцена 55 млн. лет назад, вызвано катастрофическими выбросами в атмосферу миллиардов тонн метана, находившегося в «стационарных» условиях в глубинах океана в виде газовых гидратов под давлением и при низких температурах.

Структура газовых гидратов определяется каркасом, построенным из молекул воды, связанных водородными связями. В настоящее время известно более 15 таких каркасов, имеющих большие (основные) и малые (дополнительные или стабилизирующие) полости. Полиэдры, описывающие полости, также самые

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

различные. Из них наиболее типичны 12, 14, 15, 16 и 20- гранники, обычно обозначаемые, соответственно, первыми буквами греческого алфавита – D, T, P, H и E (рис. 8.2) (существуют и несколько отличные от этого обозначения полостей газовых гидратов).

Их многообразие определяется тетраэдрической координацией молекул воды и заметной гибкостью Н-связи по длине и валентному углу, что дает возможность строить различные каркасы, мало отличающиеся по энергиям. Длины связей и валентные углы изменяются в пределах «основного» положения типичного для обычного льда –2.76 Å и 109.5 о. Образующиеся при этом решетки и, соответственно, составы соединений газовых гидратов также достаточно разнообразны и помимо всего зависят от давления, при котором они находятся. Для газовых гидратов наиболее характерны кубические КС-I и КС-III решетки и гексагональная ГС-III (в англоязычной литературе – structure H) решетки с формулами элементарной ячейки 6T·2D·46H2O, 8H 16D·136H2O и E·2D'·3D·34H2O, в которых помимо количества каркасообразующих молекул воды указывается количество молекул или атомов гостя и буквами тип пустот, которые они занимают. Известны также тетрагональные решетки, которые обычно образуются при высоких давлениях. В качестве каркасов рассматриваются и рыхлые формы льда лед Ih, лед Ic и лед II, существующие при высоких давлениях. На рис. 22 приведена структура одного из таких газовых (метановых) гидратов в общепринятом обозначении полостей.

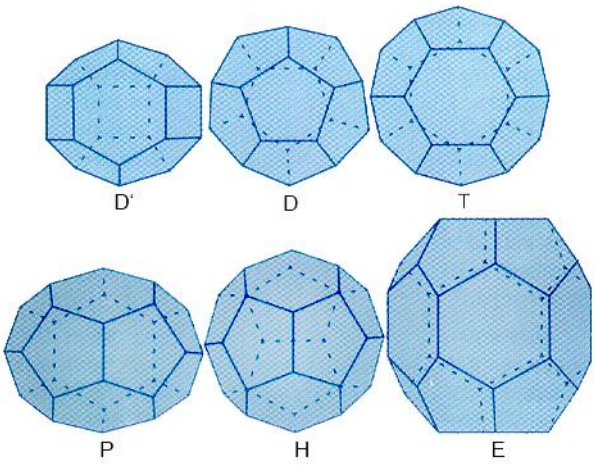

Рисунок 8.2. Полости-многогранники в водных клатратных каркасах (в вершинах многогранников расположены атомы кислорода, ребро обозначает водородную связь)

Метановый газовый гидрат, применение

В основном применяется в промышленности.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 9

Нанотрубки. Обнаружение фуллеренов внутри них

Развитие методов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) шло по пути снижения температур синтеза. После создания технологии получения фуллеренов было обнаружено, что при электродуговом испарении графитовых электродов наряду с образованием фуллеренов образуются протяжённые цилиндрические структуры, используя просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), первым идентифицировал эти структуры как нанотрубки. К высокотемпературным методам получения УНТ относится электродуговой метод. Если испарить графитовый стержень (анод) в электрической дуге, то на противоположном электроде (катоде) образуется жёсткий углеродный нарост (депозит) в мягкой сердцевине которого содержатся многостенные УНТ с диаметром 15—20 нм и длиной более 1 мкм.

Формирование УНТ из фуллереновой сажи при высокотемпературном тепловом воздействии на сажу впервые наблюдали Оксфордская и Швейцарская группы. Установка для электродугового синтеза металлоёмка, энергозатратна, но универсальна для получения различных типов углеродных наноматериалов. Существенной проблемой является неравновесность процесса при горении дуги. Электродуговой метод в своё время пришёл на смену метода лазерного испарения (лазерной абляции). Установка для абляции представляет собой обычную печь с резистивным нагревом, дающую температуру 1200°C. Чтобы получить в ней более высокие температуры, достаточно поместить в печь мишень из углерода и направить на неё лазерный луч, попеременно сканируя всю поверхность мишени. Так группа Смолли, используя дорогостоящие установки с короткоимпульсным лазером, получила в 1995 году нанотрубки, «значительно упростив» технологию их синтеза.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

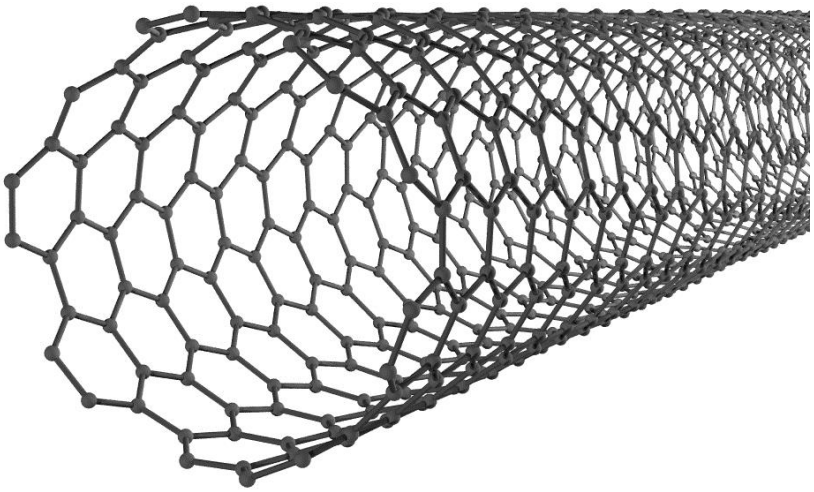

Рисунок 9.1. Схематическое изображение нанотрубки

Циклодекстрин

Все циклодекстрины представляют собой белые кристаллические порошки, нетоксичные, практически не имеющие вкуса. Внешне — это белые кристаллические и аморфные субстанции. Количество кристаллизационной воды варьирует от 1 до 18 % в зависимости от методов сушки и приготовления препарата.

Циклодекстрины различают по количеству остатков глюкозы, содержащихся в одной их молекуле. Так простейший представитель — α-циклодекстрин — состоит из 6 глюкопиранозных звеньев. β-циклодекстрин содержит 7, а γ-циклодекстрин — 8 звеньев. Именно эти три типа наиболее распространены и исследованы. Циклодекстрин, молекулы которого состоят из 5 глюкопиранозных звеньев, ферментативными методами до сих пор не синтезирован.

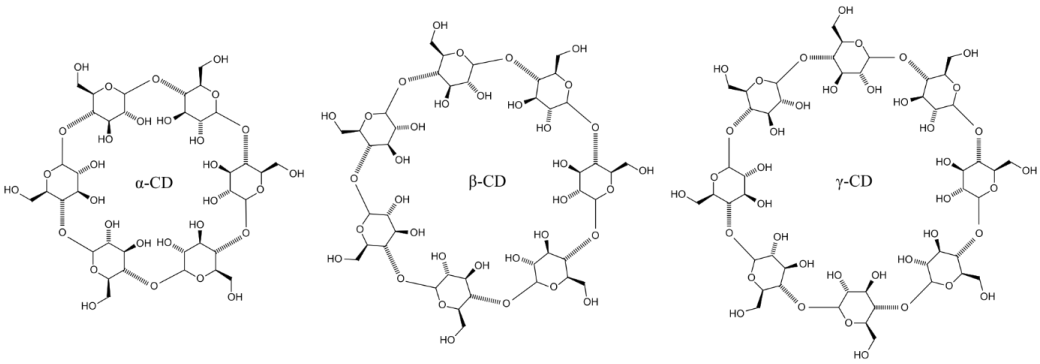

Рисунок 9.2. Примеры соединений

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Краун-эфиры: селективный аналитический маркер

Краун-эфиры (краун-соединения) — макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырёх — гетероатомы, которые связаны между собой этиленовыми мостиками.

Как правило, гетероатомом является атом кислорода. Если один или несколько атомов кислорода заменены атомами азота или серы, то соответствующие соединения называются соответственно азакраун- или тиакраун-эфирами. Если краун-эфиры конденсированы с бензольными или циклогексановыми кольцами, то они относятся к бензокраун- или циклогексанкраун-эфирам. Получены краун-эфиры, содержащие в цикле атомы P, Si, As, а также амидные, сложноэфирные и некоторые другие функциональные группы.

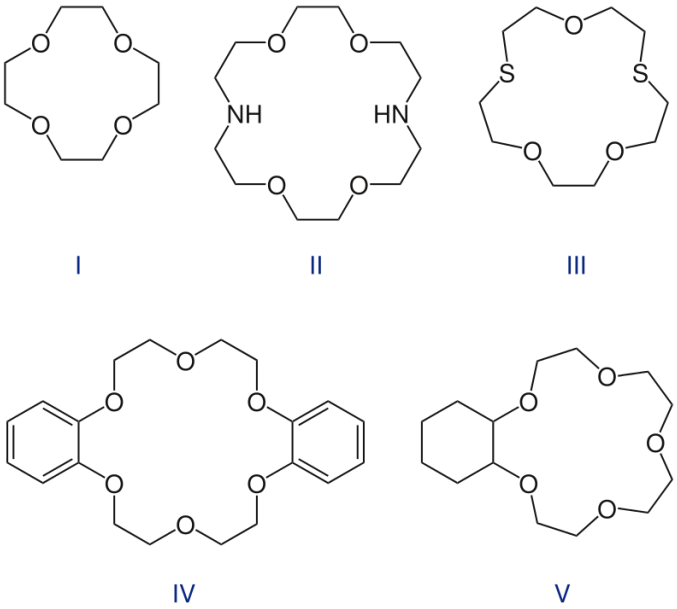

Рисунок 9.3. Краун-эфиры

Примеры краун-эфиров и их применение

Краун-эфиры используются для концентрирования, разделения, очистки и регенерации металлов, в том числе редкоземельных; для разделения нуклидов, энантиомеров; как лекарственные препараты, антидоты, пестициды; для создания ион-селективных датчиков и мембран; как катализаторы в реакциях с участием анионов. Показано применение некоторых краун-эфиров для усиления проницаемости лекарств через слизистые оболочки глаз.

Тетразакраун эфир циклен, в котором все атомы кислорода замещены на азот, используется в магнитно-резонансной томографии в качестве контрастного вещества.

Полифенилен

К полифениленам можно отнести полимеры, содержащие в основной цепи соединенные непосредственно друг с другом фениленовые группы (в т.ч. замещенные), последовательность которых может прерываться мостиковыми атомами или группами атомов. Известны полифенилены линейной и трехмерной структур, образование которых определяется методами их синтеза.

Для полифениленов характерны высокие тепло- и термостойкость (300-600 С), очень высокая химическая стойкость, даже к кислотам и щелочам, высокая радиационная и абляционная стойкость, хорошие диэлектрические свойства, высокие коксовые числа

Благодаря отличным абляционным свойствам (материалы на основе полифениленов и асбестового наполнителя превосходят аналогичные материалы на основе эпоксидных смол) их можно использовать для изготовления элементов реактивных двигателей

Полупроводниковые свойства таких полимеров, как поливинилен, полифенилен, продукт термообработки полиакрилонитрила и т. д., объясняется наличием сопряженных двойных связей в макромолекуле. Энергия возбуждения электронов и перехода в зону проводимости невелика и падает с удлинением цепи сопряжения (возрастанием молекулярного веса)

Полиметиленфенилены растворяются во многих органических растворителях (диоксан, бензол, хлороформ) и имеют очень низкую температуру плавления (70—80° (2). Такое резкое изменение свойств при переходе от полифениленов к полиметиленфениленам довольно неожиданно. На основании спектральных данных и изучения продуктов частичной

Реакции с краун-эфирами

Краун-эфиры образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, особенно щелочных и щелочноземельных. При этом катион металла включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается благодаря ион-дипольному взаимодействию с гетероатомами. Наиболее устойчивы такие комплексы, у которых размер иона металла близок к размеру полости молекулы краун-эфира. Комплексы, в отличие от образующих их неорганических солей, часто растворимы в органических растворителях, что позволяет создать гомогенную среду для многих химических реакций (например, как окислитель используется раствор перманганата калия в бензоле в присутствии краун-эфиров — «пурпурный бензол»). За счет высокой стабильности

комплексного иона возможно существование таких необычных соединений щелочных металлов как алкалиды и электриды.

Темплатный синтез. Получение циклобутана: вопросы обладания ароматичностью

Темплатный синтез – это процесс комплексообразования, в котором ион металла с определенной стереохимией и электронным состоянием помимо своей основной функции (комплексообразователя) выступает еще и в качестве своеобразного лекала или шаблона для образования из соответствующих исходных веществ таких лигандов, синтез которых при отсутствии иона металла либо затруднен, либо вообще не может быть реализован.

Характерным его признаком является то, что в подавляющем большинстве случаев он приводит к появлению дополнительных металлоциклов, а при синтезе макроциклических координационных соединений – к сшиванию этих циклов в замкнутый контур.

- Лигандный синтон (лигсон) – органическое соединение, выполняющее роль одного из фрагментов (своеобразный строительный блок) при формировании лиганда в процессе темплатного синтеза.
- Темплатный центр (темплат) – ион металла или другая частица, способная ориентировать и подготавливать реакционноспособные лигсоны к последующему их взаимодействию.
- Лигандный продукт (хелант) – органический лиганд, образующийся в результате взаимодействия лигсонов.
- Макроциклическое соединение – соединение с замкнутым контуром, заключающее в себе девять или большее число атомов, минимум три из которых выполняют функцию донорных центров.

Отличие супрамолекулярной химии от нанохимии

Иное дело, когда в процессе фотовозбуждения и переноса заряда и обратных им процессам происходит разрыв ковалентной(ых) связей и образование промежуточных состояний с невалентными взаимодействиями. Тогда в полной мере следует отнести их к предмету супрамолекулярной химии. В этих примерах уже просматривается другой аспект современной химии, связанный с не менее модным в настоящий момент понятием с приставкой нано, прежде всего нанотехнологией. Здесь же предмет супрамолекулярной химии, никак и ни при каких обстоятельствах не связан с размерным фактором, в то время как в нанотехнологиях элементы, понятия и приемы супрамолекулярной химии могут присутствовать, а в ряде случаев даже определять получение некоего материала, устройства, молекулы с требуемым функциональным свойством.

Лекция 10

Кислоты и основания по Аррениусу, Бренстеду-Лоури. "Типовые вещества". Растворители.

По Аррениусу-Оствальду кислотой является водородсодержащее соединение, которое в водном растворе диссоциирует с образованием ионов водорода, а основание, соответственно, гидроксилсодержащее соединение, которое в водном растворе образует гилроксил-ионы. Обязательным условием кислотно-основного взаимодействия по Аррениусу является протекание реакции нейтрализации.

Сила кислоты и основания определяется способностью к диссоциации, т.е. константой диссоциации. Теория, неплохо объясняя большое число экспериментальных фактов, например причины различий в силе кислот, имеющих различные степени диссоциации, имеет и существенные ограничения. В нее, например, не вписываются аммиак и амины, являющиеся основаниями, но не имеющими гидроксильных групп, кислые и основные свойства соединений в неводных органических средах и растворителях донорного типа, амфотерность и многие другие экспериментально обнаруженные факты, которые не поддавались объяснению с позиций теории Аррениуса-Оствальда.

Протонная теория Й. Бренстеда и Т.Лоури является дальнейшим развитием представлений о кислотно-основных равновесиях. Согласно ей – кислота является донором протона, а основание его акцептором. Ключевой вывод из этой теории: кислота не может существовать без основания, а основание без кислоты, участвующих в кислотно-основном взаимодействии, описываемом «двойным протолитическим уравнением»

Изменчивость свойств традиционных кислот и оснований, растворителей. Примеры

Растворители или вещества, в отличие от апротонных неспособных к самодиссоциации и, таким образом, не проявляющих или проявляющих очень слабые кислотные или основные функции, называются амфипротонными. Следует особо отметить, что понятия апротонные и инертные растворители отнюдь не идентичны и их применение в качестве синонимов грубейшая ошибка, поскольку парафины, например, в определенных условиях могут быть донорами протонов, т.е. кислотами, о чем мы поговорим в разделе С-Н кислоты, а арены их акцепторами, т.е. быть основаниями.

В пространстве теории Бренстеда-Лоури вещества, присоединяющие протоны, называются протофильными и являются основаниями (это относится и к веществам, являющимися растворителями, например, аммиак и амины, причем, чем к большему числу веществ они относятся как основания, тем они сильнее как основания). Соединения, отдающие протоны, называются протогенными и являются кислотами. Если они к тому же выполняют функцию растворителя, то их называют протогенными

растворителями. Для них, как и для оснований, такая же зависимость – чем легче они отдают протоны, т.е. чем они сильнее как кислоты, тем большее количество веществ в этих растворителях проявляют основные свойства.

Следует иметь ввиду, что все рассмотренные процессы являются схематическими. В действительности механизм кислотно-основного взаимодействия в бренстэдовском смысле более сложен и включает стадию образования комплексов с водородными связями типа АН…В. В ряде случаев оно на этом и заканчивается. При более благоприятных условиях, например в присутствии растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью, происходит полное протонирование основания и завершение реакции. Это указывает и на дополнительное взаимодействие компонентов с растворителем, т.е. их сольватацию, которая существенно влияет на относительную силу кислоты. Важен и другой аспект, связанный с изменением свойств лигандов координированных к металлическому центру. Например, вода в комплексе [CrPy2(H2O)2(OH)2]Cl проявляет ярко выраженные кислые свойства. Аналогичные явление наблюдается для молекулы аммиака в комплексе [Pt(NH3)4(NH3)Cl]Cl2, что объясняется связыванием неподеленных пар электронов у гетероатомов и потерей ими основных свойств

Чем определяется сила кислоты?

В соответствии с определением Бренстэда все кислоты его типа должны иметь в своем составе протоны. Органические вещества за редким исключением отвечают этому требованию. Другое дело будет ли органическое соединение обладать заметными кислотными свойствами. А это в основном определяется двумя факторами – различиями в электроотрицательностях между атомом водорода и связанной с ним атомом или группой атомов, например H-CH3 и H-Cl, размерами последних, определяющими степень их поляризуемости или способности к делокализации электрона, например H-F < H-I или H-OH < H-SeH и внешним фактором, например основностью сореагента. Органические вещества, в которых под действием подходящего основания или какого-либо подходящего физического воздействия, например фотолиза, может происходит гетеролиз связей C-H, O-H, S-H, N-H и Si-H, приводящий к образованию протона и карбаниона, в органической химии называют CH, NH, OH и SH - кислотами. В этом же ряду возрастает и их сила. В химии для их активации как кислот обычно пользуются подходящим основанием, растворенным в хорошем, т.е. сильноосновном растворителе. Их выбор осуществляют по величинам pK CH-кислоты в этом растворителе и соединения, образующегося при присоединении протона в этом же растворителе. Например, натриевая соль ацетилена может быть получена в жидком аммиаке.

Использование дифференцирующего растворителя

Для оценки кислотных или основных свойств таких веществ необходимо применять менее основный или, соответственно, менее кислый

т.н. дифференцирующий растворитель. Например, в метаноле азотная кислота диссоциирована частично, а хлористоводородная нацело. В ацетоне или фтористом водороде все кислоты за исключением хлорной – слабые электролиты. В чистом виде уксусная кислота, например, является гораздо более слабой кислотой, чем ее раствор в воде

Суперкислоты

Сила кислот Брэнстеда определяется по константе их диссоциации в воде, которая выполняет функцию растворителя и сопряженного основания. Очевидно, что в случае кислот полностью диссоциирующих в этом растворителе невозможно оценить их силу. Поскольку основность растворителя определяет степень диссоциации, для оценки силы таких кислот необходимо подобрать менее основный растворитель. В общем случае для сравнения силы кислот в фиксированной системе растворитель-основание (B+S) используется функция кислотности Гаммета Но. Согласно постулату Гаммета «Существует серия слабых оснований - индикаторов, отношение активности ионизированной и неионизированной форм которых не зависит от природы индикатора, а определяется только кислотностью среды». К таким основаниям относится один из представителей ряда нитробензола, варьирование заместителей в котором позволяет изменять основность в пределах 20 порядков, не меняя типа образующихся в результате реакции протонирования анилиниевых катионов.

Гетерогенный катализ на суперкислотных центрах гетерогенных катализаторов

Во многих промышленно важных каталитических процессах, протекающих в рамках кислотно-основного катализа (крекинг нефтей, их гидрирование, алкилирование и т.п.) используются кислые гетерогенные катализаторы минерального ряда (цеолиты, оксиды), или полимерные материалы (Nafion-H –полностью фторированный полиэтилен). Все они готовятся на базе сформированных представлений о суперкислотных центрах, т.е. модифицированных в зависимости от их исходной функции обработкой или кислотами Льюиса или сильными минеральными кислотами. Пример близкий к работам нашей кафедры – интеркаляты фторидов сурьмы или мышьяка, хлоридов алюминия и железа в межслоевое пространство графита. Все эти соединения в той или иной мере проявляют свойства суперкислот, хотя их практическое применение в отличие от чисто минеральных фаз затруднено из-за протекания сложных химических реакций, приводящих к постепенному разрушению углеродной матрицы, ковалентному связыванию продуктов реакции и, как следствие, к дезактивации каталитических свойств.

Комплекс Густавсона

Комплекс Густавсона - это не реагент, это катализатор. Дело в том, что твёрдый хлористый алюминий практически нерастворим в углеводородах, поэтому реакция алкилирования (скажем, бензола этилхоридом) поначалу идёт очень медленно. По мере

прохождения реакции выделяется хлористый водород, и образуется этот самый комплекс.

Что такое гидролиз?

Это химическая реакция взаимодействия вещества с водой, при которой происходит разложение этого вещества и воды с образованием новых соединений. Гидролиз соединений различных классов существенно различается.

Гидролиз солей — разновидность реакций гидролиза, обусловленного протеканием реакций ионного обмена в растворах растворимых солей. Движущей силой процесса является взаимодействие ионов с водой, приводящее к образованию слабого электролита в ионном или молекулярном виде.

Различают обратимый и необратимый гидролиз солей

- Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания
- Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания (гидролиз по катиону)
- Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания
- Соль сильной кислоты и сильного основания не подвергается гидролизу, и раствор нейтрален

Живые организмы осуществляют гидролиз различных органических веществ в ходе реакций катаболизма при участии ферментов. Например, в ходе гидролиза при участии пищеварительных ферментов белки расщепляются на аминокислоты. А жиры на глицерин и жирные кислоты, полисахариды (например, крахмал и целлюлоза) — на моносахариды (например, на глюкозу), нуклеиновые кислоты — на свободные нуклеотиды.

При гидролизе жиров в присутствии щёлочей получают мыло; гидролиз жиров в присутствии катализаторов применяется для получения глицерина и жирных кислот. Гидролизом древесины получают этанол, а продукты гидролиза торфа находят применение в производстве кормовых дрожжей, воска, удобрений и др.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 11

Что такое материал?

Материал — вещество или смесь веществ, из которых изготавливается продукция. Также, вещества или смеси, участвующие в процесс производства, например, придающие изготовленной продукции определенные свойства. Материалы могут отличаться по чистоте, быть органическими или неорганическими, их классифицируют как по происхождению, так и по свойствам. Изучению материалов, их правильному выбору и применению посвящена такая отрасль знания, как материаловедение.

Материалы в большинстве случаев изготавливаются из сырья (сталь выплавляют из руды, битум получают из нефти, листовые металлы получают раскатыванием отливок, и т.д.). В промышленности материалы могут служить не только получению продукции, но и других материалов.

Материалы можно разделить по категориям с точки зрения их использования, например:

- Строительные материалы используются для строительства;
- Строительные теплоизоляционные материалы используются для сохранения тепла в зданиях;
- Огнеупорные материалы используются для высокотемпературных применений;
- Ядерные материалы используются для ядерной энергетики и оружия;
- Аэрокосмические материалы используются в авиации и создании космических кораблей, ракет
- Биоматериалы используются в медицине и биологии.

Выбор материала - это процесс определения материала, который следует использовать для данного применения.

Различные материалы обладают своей структурой, которую можно изучать с помощью приборов (микроскоп, спектрометр, твердомер, разрывная машина).

В машиностроении материалы классифицируют в соответствии с их микроскопической структурой:

- Керамика : неметаллические, неорганические твердые вещества;
- Стёкла : аморфные вещества;
- Металлы : чистые или в виде сплава химические элементы с металлическим видом связи кристаллической решётки (свободные электроны);
- Полимеры : материалы на основе длинных углеродных или кремниевых цепей;

- Гибриды: комбинации нескольких материалов, например, композиты.

Химическое материаловедение

Разработка и создание новых веществ, препаратов и материалов, а также усовершенствование известных и существующих - главная задача современной химии. Она включает в качестве составных элементов синтез новых веществ и материалов, исследование их свойств и анализ поведения в различных условиях и режимах использования или эксплуатации. Эту область химии можно обобщенно называть химическим материаловедением.

Клик-реакция Фокина

Одна из наиболее используемых клик-реакций — азид-алкиновое циклоприсоединение с использованием медного катализатора (CuAAC). Фокин и Шарплесс описали её как каталитический процесс, предоставляющий беспрецедентный уровень селективности, надежности и применимости в тех случаях, когда необходимо создать ковалентные связи между разнообразными строительными блоками.

Исследовано действие различных металлических катализаторов на протекание азид-алкинового циклоприсоединения, причём наилучшие результаты показали медь и рутений. В случае медного катализа реакция приводит к 1,4-дизамещенным 1,2,3-триазолам, а в случае рутениевого — 1,5-дизамещенным 1,2,3-триазолам.

Активно развиваются исследования азид-алкинового циклоприсоединения, промотируемого напряжением (SPAAC). Данная модификация происходит с участием реагентов на основе циклооктина. Движущей силой процесса в данном случае является выигрыш в энергии за счёт снятия напряжения с циклооктинового цикла.

Soft chemistry

Устоявшееся название совокупности химических методов получения твердофазных материалов, подразумевающих минимальное использование высоких температур и давлений.

К методам мягкой химии обычно относят гидротермальный синтез, гидротермально-микроволновой синтез, осаждение (соосаждение) из растворов и другие методы «мокрой» химии, а также методы, основанные на химическом осаждении из газовой фазы (парофазный гидролиз и термическое разложение паров металлоорганических соединений). Подобные методы активно используются для получения нанопорошков оксидов и халькогенидов. Существующие методы контроля процессов формирования частиц в мягких условиях позволяют в широких пределах управлять размером и кристалличностью синтезируемых продуктов.

Растворители

Растворитель — вещество, способное растворять другие твёрдые, жидкие или газообразные вещества, не изменяя их химически. Как правило, при атмосферном давлении и комнатной температуре растворитель является жидким веществом. Соответственно, в растворах, представляющих собой смеси жидкого и твёрдого либо жидкого и газообразного вещества, растворителем считается жидкий компонент. В смесях жидких веществ растворителем считается тот компонент, который присутствует в значительно большем количестве, либо произвольным образом.

Считается, что растворители, применяемые в промышленных масштабах, должны обладать следующими свойствами: быть бесцветными и прозрачными, испаряться без остатка, иметь устойчивость к химическим веществам, проявлять нейтральную реакцию, иметь слабый либо приятный запах, быть безводными, иметь постоянные физические свойства и низкую токсичность, разлагаться в окружающей среде, быть по возможности недорогими

При растворении вещества А в растворителе Б происходит разрушение межмолекулярных взаимодействий типа А-А и Б-Б и возникновение межмолекулярных взаимодействий типа А-Б. Вещество хорошо растворяется в растворителе, если в чистом веществе и чистом растворителе силы межмолекулярного взаимодействия имеют примерно одинаковый порядок. Напротив, если межмолекулярное взаимодействие в чистом веществе значительно сильнее или слабее, чем межмолекулярное взаимодействие в чистом растворителе, то вещество в таком растворителе растворяется плохо. Кратко этот принцип формулируется выражением «подобное растворяется в подобном».

Выделяют следующие типы межмолекулярного взаимодействия:

- *ионное* (взаимодействие между ионами);
- *ион-дипольное* (между ионами и диполями);
- *направленное* (между постоянными диполями);
- *индуцированное* (между постоянными и индуцированными диполями);
- *дисперсионное* (между атомными диполями);
- *водородные связи* (между группами, имеющими полярные связи типа X-H).

Межмолекулярное взаимодействие в чистых компонентах А и Б может быть слабее, чем взаимодействие типа А-Б в растворе. В этом случае при растворении происходит понижение внутренней энергии системы, а сам процесс растворения является экзотермическим. Если же межмолекулярное взаимодействие в чистых компонентах А и Б сильнее, чем в растворе, то внутренняя энергия в ходе растворения повышается за счёт поглощения теплоты извне, то есть растворение

является эндотермическим. Большинство процессов растворения являются эндотермическими, и их протеканию способствует повышение температуры

Среди растворителей некоторые могут являться донорами или акцепторами протонов, или электронов. По этому признаку выделяют четыре группы:

- *протонные растворители* (вода, спирты, карбоновые кислоты и др.) — могут выступать донорами протонов и, как правило, обладают высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon > 15$);
- *апротонные диполярные растворители* (диметилформамид, диметилсульфоксид, кетоны и др.) — имеют высокую диэлектрическую проницаемость, но не являются донорами протонов и не обладают донорно-акцепторными свойствами;
- *донорные растворители* (эфиры);
- *неполярные растворители* (углеводороды, сероуглерод) — имеют низкую диэлектрическую проницаемость и не обладают донорно-акцепторными свойствами.

Химическая инертность является одним из важных условий для того, чтобы жидкость могла использоваться в качестве растворителя. Алифатические и ароматические углеводороды хорошо отвечают этому условию. Спирты также весьма устойчивы, однако они реагируют с щелочными, щелочноземельными металлами и алюминием, превращаются в карбоновые кислоты под действием сильных окислителей, а также реагируют с изоцианатами (поэтому их не используют для растворения полиуретановых красителей).

Простые эфиры, в том числе эфиры гликолей, при длительном стоянии на воздухе и на свету образуют пероксиды. Сложные эфиры и кетоны достаточно устойчивы, хотя сложные эфиры могут гидролизоваться до карбоновых кислот и спиртов, особенно в кислой или щелочной среде. В нейтральной среде этот процесс происходит гораздо медленнее: за 130 дней при 20 °C из 44 г этилацетата в 1 л воды гидролизуется около 15г.

Хлорированные растворители в присутствии оснований и металлов выделяют хлороводород, хотя в них обычно добавляют стабилизаторы, чтобы этого избежать.

Ионные жидкости

Ио́нная жи́дкость — жидкость, содержащая только ионы. В широком смысле этого понятия ионные жидкости — это любые расплавленные соли, например, расплавленный хлорид натрия при температуре выше 800 градусов Цельсия. В

настоящее время под термином «ионные жидкости» чаще всего подразумевают соли, температура плавления которых ниже температуры кипения воды, то есть ниже 100 градусов Цельсия. В частности, соли, которые плавятся при комнатной температуре, называются «RTIL» или «Room-Temperature Ionic Liquids».

Основные применения: прикладная наука, биотехнологии, энергетика, химия, ракетостроение. Ионные жидкости относятся к так называемым «зелёным растворителям», которые соответствуют принципам зелёной химии. Некоторые ионные жидкости, например, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид, являются относительно эффективными растворителями для целлюлозы. В классических растворителях этот процесс происходит только в очень жёстких условиях.

Ионные жидкости в твёрдом состоянии представляют собой порошки либо воскообразные субстанции белого, либо желтоватого цвета. В жидком состоянии бесцветны, либо с желтоватым оттенком, который обусловлен небольшим количеством примесей. Одно из характерных свойств ионных жидкостей – это их высокая вязкость, которая затрудняет работу с ними. Основная характеристика ионных жидкостей — это их низкая температура плавления, обусловленная стерической затрудненностью структуры, которая усложнят кристаллизацию.

Ионные жидкости можно условно классифицировать следующим образом:

- Состоящие из органического катиона и неорганического аниона
- Состоящие из неорганического катиона и органического аниона
- Полностью органические ионные жидкости
- Полностью неорганические ионные жидкости
- Хиральные ионные жидкости

Флюиды

Сверхкритические вещества — сверхкритические флюиды — форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры и давления.

Это состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритической жидкостью. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе. Так, СКФ обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, низкой вязкостью и при отсутствии межфазных границ поверхностное натяжение также исчезает. Коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное значение между жидкостью и газом. Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных

процессах, наибольший интерес и распространение в связи с определенными свойствами получили сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода

Одно из наиболее важных свойств сверхкритического состояния — это способность к растворению веществ. Изменяя температуру или давление флюида, можно менять его свойства в широком диапазоне. Так, можно получить флюид, по свойствам близкий либо к жидкости, либо к газу. Растворяющая способность флюида увеличивается с увеличением плотности (при постоянной температуре). Поскольку плотность возрастает при увеличении давления, то меняя давление можно влиять на растворяющую способность флюида (при постоянной температуре). В случае с температурой зависимость свойств флюида несколько более сложная — при постоянной плотности растворяющая способность флюида также возрастает, однако вблизи критической точки незначительное увеличение температуры может привести к резкому падению плотности, и, соответственно, растворяющей способности.

Сверхкритические флюиды неограниченно смешиваются друг с другом, поэтому при достижении критической точки смеси система всегда будет однофазной

Одной из наиболее широких областей применения флюидов является сверхкритическая флюидная экстракция. Самым распространенным растворителем для СКФ-экстракции является углекислый газ, так как он дешев, экологичен и имеет относительно невысокие критические температуру $T_{крит}$ и давление $P_{крит}$.

СКФ-экстракция имеет ряд значительных преимуществ перед экстракцией органическими растворителями:

- получаемый экстракт не нуждается в очистке от растворителя;
- экологичность процесса («зелёный процесс»);
- в некоторых случаях экстракция может быть селективной за счет контроля плотности растворителя

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 12

Применение сверхкритической жидкости

Сверхкритическая флюидная хроматография

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) имеет ряд преимуществ перед жидкостной хроматографией (ЖХ) и газовой хроматографией (ГХ). В ней возможно применение универсальных пламенно-ионизационных детекторов (как и в ГХ и которые неприменимы в ЖХ), разделение термически нестабильных веществ, а также нелетучих веществ (в отличие от ГХ). Сейчас, несмотря на все преимущества, СФХ не нашла широкого применения (за исключением некоторых специфических областей, например, таких как разделение энантиомеров и высокомолекулярных углеводородов. Несмотря на высокую чистоту получаемых при разделении соединений, высокая стоимость делает СКФ-хроматографию применимой только в случае использовании её для очистки или выделения дорогих веществ. Очень перспективна СКФ-хроматография и начинает активно использоваться, например, в фармацевтике

Флюид как среда для проведения реакций

Уникальная способность сверхкритического флюида растворять большие объемы газа, в особенности H_2 и N_2, вкупе с высоким коэффициентом диффузии, делает чрезвычайно перспективным его использование в качестве растворителя. Изменение температуры и давления позволяют влиять на свойства растворителя и маршрут реакции, что делает возможным более высокий выход целевого продукта.

Рудообразование

Формирование многочисленных природных компонентов идет в связи с гидротермальными синтезами из природных гомогенных составов.

Происходит возникновение скоплений минер. вещества, пригодного для использования в хоз. деятельности. Рудообразование является результатом различных геологических процессов. Рудообразование происходит при непосредственном выносе рудного вещества из глубинных источников, при его концентрации из рассеянного состояния в расплавах и флюидах, а также на ее поверхности земной коры (включая поверхности дна океанов), при различного рода преобразованиях под воздействием высоких температур, давлений, в случае переноса и переотложения продуктов дезинтеграции, при различных химических реакциях в водных бассейнах, при биологических процессах и др.

Исходя из этого создаются генетические модели , что позволяет приблизиться к оценке условий их возникновения и возможной практической значимости. Приближенные оценки температуры рудообразования. в случае эндогенных событий основываются на результатах термобарометрии.

Существуют различные гипотезы эндогенного и экзогенного рудообразования. К ним относятся:

- *гипотеза рудных магм*,
- *латераль-секреционная гипотеза рудообразования*,
- *ортомагматическая гипотеза рудообразования*,
- *пульсационная гипотеза рудообразования*,
- *гидрогенная гипотеза рудообразования* и т. п.

На основе этих гипотез и других данных создаются генетические модели рудообразующих процессов, включающие схемы взаимодействия источников рудного вещества, транспортирующих агентов и возникающих скоплений полезных ископаемых.

Методы получения золя, частиц в нанодиапазоне

Получают золи при помощи диспергаторов и гомогенизаторов (хотя существует точка зрения, что довольно часто это один и тот же агрегат, который разные источники называют по-разному).

Применяют в химии, фармацевтике, военном деле, так как вышеперечисленные свойства позволяют резко улучшить качественные и количественные показатели химических реакций.

Условия для получения золей:

- Размер частиц должен быть 10−7 − 10−9 м (коллоидная дисперсность).
- Дисперсная фаза должна быть плохо растворима в дисперсионной среде.
- Необходим стабилизатор, обеспечивающий устойчивость коллоидной системы(небольшой избыток одного из реагентов; ПАВ или ВМС).
- Использование достаточно разбавленных растворов.

Твердофазные реакции

Реакции, протекающие в твёрдой фазе. Например, к ним относятся аналитические реакции между веществами, находящимися в кристаллическом состоянии, обнаруживаемые обычно по изменению окраски. Например, для обнаружения свинца к его соли добавляют иодид калия и растирают. При этом появляется жёлтое окрашивание (образуется твёрдый иодид свинца PbI2).

Твердофазный химический анализ удобен для геологов и минералогов, для качественного установления состава удобрений, почв и др.

Три типа твердофазных реакций

Важнейшие типы твердофазных реакций можно выразить уравнениями:

- $T1 \rightleftarrows T2$ (А)
- $T1 + T2 \rightleftarrows T3$ (Б)
- $T1 + T2 \rightleftarrows T3 + T4$ (В)

Типичным примером реакций типа (А) являются полиморфные превращения простых и сложных веществ, широко используемые при создании неорганических материалов. Так, полиморфное превращение железа явилось основой для создания новых ферросплавов, а структурные изменения углерода при сверхвысоких давлениях привели к возможности получения синтетических алмазов. Независимо от характера структурных изменений, сопутствующих твердофазным превращениям, различают две разновидности превращений: энантиотропные и монотропные. Энантиотропными называют обратимые превращения одной полиморфной модификации в другую при определенном давлении и температуре. Если полиморфное превращение необратимо и одна из модификаций термодинамически нестабильна в любом температурном интервале, то такое превращение называют монотропным. Примером монотропных превращений могут служить переходы γ-модификаций оксида алюминия и железа, имеющих высокодефектную структуру, в α-модификацию типа корунда или алмаза в графит. Превращение белого олова в серое – типичный пример энантиотропного превращения. Разумеется, что монотропные модификации всегда метастабильны, то есть термодинамически неустойчивы, но кинетически могут (алмаз) существовать неопределенно долго

Реакции типа (Б) широко используются для синтеза многочисленных функциональных материалов, то есть материалов со специфическими магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими свойствами. Типичным примером может служить синтез ферритов – магнитных диэлектриков.

Большое техническое значение имеют и твердофазные реакции, обратные реакции типа (Б) и связанные с распадом твердых растворов, синтезированных при высоких температурах, а затем отжигаемых при умеренных температурах нагрева. Именно такой распад ответствен за значительное увеличение магнитной энергии сплавов типа Al–Fe–Ni–Co и высокие токонесущие параметры высокотемпературных сверхпроводников.

Наконец, реакции типа (В) оказываются исключительно важными при эксплуатации композитов или гетероструктур. В первом случае речь идет о взаимодействии матрицы и наполнителя, а во втором – о взаимодействии пленки с подложкой, на которую эта пленка наносится специальными методами (например, плазменным или лазерным напылением). В обоих случаях реакция типа (В)

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

нежелательна, и ее пытаются избежать, используя разнообразные методы, основанные на правильном выборе “партнеров” или условий эксплуатации.

Лекция 13

Влияние давления на химические и физические свойства вещества. Сверхпроводящее состояние

Сверхпроводи́мость — свойство некоторых материалов обладать строго нулевым электрическим сопротивлением при достижении ими температуры ниже определённого значения. Известны несколько сотен соединений, чистых элементов, сплавов и керамик, переходящих в сверхпроводящее состояние. Сверхпроводимость — квантовое явление.

Существует несколько критериев для классификации сверхпроводников. Вот основные из них:

- **По их отклику на магнитное поле**: они могут быть I рода, что значит, что они имеют единственное значение магнитного поля, H_c, выше которого они теряют сверхпроводимость. Или II рода, подразумевающего наличие двух критических значений магнитного поля, H_{c1} и H_{c2},. При приложении магнитного поля в этом диапазоне происходит частичное его проникновение в сверхпроводник с сохранением сверхпроводящих свойств.
- **По теории**, объясняющей их (БКШ или нет).
- По их **критической температуре:** низкотемпературные, если Tc < 77 K (ниже температуры кипения азота), и высокотемпературные.
- По **материалу**: чистый химический элемент (такие как свинец или ртуть, однако не все элементы в чистом виде достигают сверхпроводящего состояния), сплавы (например, NbTi), керамика (например, YBCO, MgB_2), сверхпроводники на основе железа, органические сверхпроводники, графен и т. п.

- Молекулы органических веществ, содержащие — электронную

систему, являются миниатюрными сверхпроводниками, в которых — электроны образуют связанные электронные пары

Для постоянного электрического тока электрическое сопротивление сверхпроводника равно нулю. Это было продемонстрировано в ходе эксперимента, где в замкнутом сверхпроводнике был индуцирован электрический ток, который протекал в нём без затухания в течение 2,5 лет (эксперимент был прерван забастовкой рабочих, подвозивших криогенные жидкости).

Строго говоря, утверждение о том, что сопротивление сверхпроводников равно нулю, справедливо только для постоянного электрического тока. В переменном электрическом поле сопротивление сверхпроводника отлично от нуля и растёт с увеличением частоты поля. Этот эффект на языке двухжидкостной модели

сверхпроводника объясняется наличием, наравне со сверхпроводящей фракцией электронов, также и обычных электронов, число которых, однако, невелико. При помещении сверхпроводника в постоянное поле — это поле внутри сверхпроводника обращается в нуль, поскольку иначе сверхпроводящие электроны ускорялись бы до бесконечности, что невозможно. Однако в случае переменного поля поле внутри сверхпроводника отлично от нуля и ускоряет в том числе и нормальные электроны, с которыми связаны и конечное электрическое сопротивление, и джоулевы тепловые потери. Данный эффект особо ярко выражен для таких частот света, для которых

энергии кванта достаточно для перевода сверхпроводящего электрона в группу нормальных электронов. Эта частота обычно лежит в инфракрасной области (около 10^{11} Гц), поэтому в видимом диапазоне сверхпроводники практически ничем не отличаются от обычных металлов.

Достигнуты значительные успехи в получении высокотемпературной сверхпроводимости. На базе металлокерамики, например, состава $YBa_2Cu_3O_x$, получены вещества, для которых температура T_c перехода в сверхпроводящее состояние превышает 77 К (температуру сжижения азота). К сожалению, практически все высокотемпературные сверхпроводники не технологичны (хрупки, не обладают стабильностью свойств и т. д.), вследствие чего в технике до сих пор применяются в основном сверхпроводники на основе сплавов ниобия.

Явление сверхпроводимости используется для получения сильных магнитных полей (например, в циклотронах), поскольку при прохождении по сверхпроводнику сильных токов, создающих сильные магнитные поля, отсутствуют тепловые потери. Однако в связи с тем, что магнитное поле разрушает состояние сверхпроводимости, для получения сильных магнитных полей применяются т. н. сверхпроводники II рода, в которых возможно сосуществование сверхпроводимости и магнитного поля. В таких сверхпроводниках магнитное поле вызывает появление тонких нитей нормального металла, пронизывающих образец, каждая из которых несёт квант магнитного потока (вихри Абрикосова). Вещество же между нитями остаётся сверхпроводящим. Поскольку в сверхпроводнике II рода нет полного эффекта Мейснера, сверхпроводимость существует до гораздо больших значений магнитного поля H_{c2}.

Классификация фазовых переходов простых веществ

При **фазовом переходе первого рода** скачкообразно изменяются самые главные, первичные параметры: удельный объём, количество запасённой внутренней энергии, концентрация компонентов и т. п. Подчеркнём: имеется в виду скачкообразное изменение этих величин при изменении температуры, давления и т. п., а не скачкообразное изменение во времени.

Наиболее распространённые примеры **фазовых переходов первого рода**:

- плавление и кристаллизация
- испарение и конденсация
- сублимация и десублимация

При **фазовом переходе второго рода** плотность и внутренняя энергия не меняются, так что невооружённым глазом такой фазовый переход может быть незаметен. Скачок же испытывают их производные по температуре и давлению: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, различные восприимчивости и т. д.

Фазовые переходы второго рода происходят в тех случаях, когда меняется симметрия строения вещества (симметрия может полностью исчезнуть или понизиться). Описание фазового перехода второго рода как следствие изменения симметрии даётся теорией Ландау. В настоящее время принято говорить не об изменении симметрии, но о появлении в точке перехода *параметра порядка.* Величина параметра порядка определяется таким образом, чтобы её значение в несимметричной фазе было отлично от нуля, и равнялось нулю в симметричной фазе. Другими словами, симметрия тела повышается, когда строго выполнено равенство $\eta=0$. Если же есть сколь угодно малое отклонение параметра порядка от нуля, то это свидетельствует о понижении симметрии. В случае непрерывного стремления η к нулю, речь идет о фазовых переходах II рода. Непрерывное изменение состояния в точке фазового перехода второго рода влечет за собой непрерывное изменение термодинамических функций в этой же точке.

Наиболее распространённые примеры фазовых переходов второго рода:

- прохождение системы через критическую точку
- переход парамагнетик-ферромагнетик или парамагнетик-антиферромагнетик (параметр порядка — намагниченность)
- переход металлов и сплавов в состояние сверхпроводимости (параметр порядка — плотность сверхпроводящего конденсата)
- переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние (п.п. — плотность сверхтекучей компоненты)
- переход аморфных материалов в стеклообразное состояние

Существование фазовых переходов более чем второго порядка до сих пор экспериментально не подтверждено. Теоретический анализ не даёт оснований считать фазовые переходы высших порядков принципиально невозможными (бозе-конденсация для газа свободных бозонов представляет собой пример фазового перехода третьего рода в виртуальной термодинамической системе), но уже для фазового перехода третьего рода условия равновесия налагают столь сильные

ограничения на свойства вещества, что такие переходы представляются если и осуществимыми в принципе, то крайне редко реализуемыми.

В последнее время широкое распространение получило понятие квантовый фазовый переход, то есть фазовый переход, управляемый не классическими тепловыми флуктуациями, а квантовыми, которые существуют даже при абсолютном нуле температур, где классический фазовый переход не может реализоваться вследствие теоремы Нернста

Как сказано выше, под скачкообразным изменением свойств вещества имеется в виду скачок при изменении температуры и давления. В реальности же, воздействуя на систему, мы изменяем не эти величины, а её объем и её полную внутреннюю энергию. Это изменение всегда происходит с какой-то конечной скоростью, а значит для того, чтобы «покрыть» весь разрыв в плотности или удельной внутренней энергии, нам требуется некоторое конечное время. В течение этого времени фазовый переход происходит не сразу во всём объёме вещества, а постепенно. При этом в случае фазового перехода первого рода выделяется (или забирается) определённое количество энергии, которая называется **теплотой фазового перехода**. Для того, чтобы фазовый переход не останавливался, требуется непрерывно отводить (или подводить) это тепло, либо компенсировать его совершением работы над системой.

В результате, в течение этого времени точка на фазовой диаграмме, описывающая систему, «замирает» (то есть давление и температура остаются постоянными) до полного завершения процесса.

Что такое энергия активации и активационный барьер? Алмаз, графит, сажа. Получение резины

Энергия активации в химии — эмпирически определяемый параметр, характеризующий показательную зависимость константы скорости реакции от температуры. Выражается в джоулях на моль. Термин введён Сванте Августом Аррениусом в 1889. Типичное обозначение энергии активации: $\boldsymbol{E}_{\mathbf{a}}$

В химической модели, известной как Теория активных соударений (ТАС), есть три условия, необходимых для того, чтобы произошла реакция:

- Молекулы должны столкнуться. Это важное условие, однако его недостаточно, так как при столкновении не обязательно произойдёт реакция.
- Молекулы должны обладать необходимой энергией (*энергией активации*). В процессе химической реакции взаимодействующие молекулы должны пройти через промежуточное состояние, которое может обладать большей энергией. То есть молекулы должны преодолеть энергетический барьер; если этого не произойдёт, реакция не начнётся.

- Молекулы должны быть правильно ориентированы относительно друг друга.

При низкой (для определённой реакции) температуре большинство молекул обладают энергией меньшей, чем энергия активации, и неспособны преодолеть энергетический барьер. Однако в веществе всегда найдутся отдельные молекулы, энергия которых значительно выше средней. Даже при низких температурах большинство реакций продолжают идти. Увеличение температуры позволяет увеличить долю молекул, обладающих достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер. Таким образом повышается скорость реакции

Резину получают главным образом вулканизацией композиций (резиновых смесей), основу которых (обычно 20-60% по массе) составляют каучуки. Другие компоненты резиновых смесей – вулканизующие агенты, ускорители и активаторы вулканизации, наполнители, противо-старители, пластификаторы (мягчители). В состав смесей могут также входить регенерат (пластичный продукт регенерации резины, способный к повторной вулканизации), замедлители подвулканизации, модификаторы, красители, порообразователи, антипирены, душистые вещества и другие ингредиенты, общее число которых может достигать 20 и более. Выбор каучука и состава резиновой смеси определяется назначением, условиями эксплуатации и техническими требованиями к изделию, технологией производства, экономическими и другими соображениями.

Технология производства изделий из резины включает смешение каучука с ингредиентами в смесителях или на вальцах, изготовление полуфабрикатов (шприцеванных профилей, каландрованных листов, прорезиненных тканей, корда и т.п.), резку и раскрой полуфабрикатов, сборку заготовок изделия сложной конструкции или конфигурации с применением специального сборочного оборудования и вулканизацию изделий в аппаратах периодического (прессы, котлы, автоклавы, форматоры-вулканизаторы и др.) или непрерывного действия (тоннельные, барабанные и др. вулканизаторы). При этом используется высокая пластичность резиновых смесей, благодаря которой им придается форма будущего изделия, закрепляемая в результате вулканизации. Широко применяют формование в вулканизационном прессе и литье под давлением, при которых формование и вулканизацию изделий совмещают в одной операции. Перспективны использование порошкообразных каучуков и композиций и получение литьевых резин методами жидкого формования из композиций на основе жидких каучуков. При вулканизации смесей, содержащих 30-50% по массе S в расчете на каучук, получают эбониты.

<u>Связь давления и температуры</u>

Если температура газа увеличивается, то и его давление тоже увеличивается, если при этом масса и объём газа остаются неизменными. Закон имеет особенно

простой математический вид, если температура измеряется по абсолютной шкале, например, в кельвинах.

Полимерный азот

Азот обычно состоит из двухатомных молекул, в которых атомы связаны тройной ковалентной связью. Эта связь очень сильная и обуславливает высокую стабильность молекулы и как следствие инертность азота. Недавно было показано, что может быть синтезирован кристалл азота, в котором все атомы соединены одинарными ковалентными связями в трехмерную кристаллическую решётку - полимерный азот. Такой материал обладает уникальными свойствами. Он является веществом с самой высокой плотностью запасённой химической энергии, а также сверхтвердым материалом. Он может быть идеальным топливом или сверхмощной химической взрывчаткой. Условия синтеза кристаллического азота – экстремальны. Показано, что для синтеза полимерного азота необходимы сверхвысокие давления (выше 1 миллиона атмосфер) и температуры (выше 2000 К). Доказано, что такие условия могут быть достигнуты в камерах высокого давления с алмазными наковальнями. В кристалле полимерного азота атомы азота находятся в тройной координации и соединены одинарными ковалентными связями в трехмерную сетку сложной структуры, аналогично атомам углерода в решётке алмаза (находящимся в четверной координации). Как следствие малых размеров атомов азота, материал является сверхтвёрдым и имеет большой объёмный модуль сжатия ~ 300-340 ГПа. Эта структура была предсказана теоретически в конце 80-х начале 90-х годов прошлого века и до сих пор считалась гипотетической. Материал обладает огромной запасённой энергией на единицу объёма вещества и теоретически должен быть метастабильным при нормальных условиях. При обратном фазовом переходе выделяется около 1.5 эВ на одну химическую связь и образуется молекулярный азот. Таким образом, это вещество является рекордно эффективным по мощности и абсолютно экологически чистым топливом. Продуктом его "горения" является лишь газообразный азот. Полимерный азот может быть идеальным топливом или сверхмощной химической взрывчаткой. Для его "сгорания" не требуется окислитель, например, кислород, как для обычного топлива, поэтому он может работать, например, и под водой и в вакууме. Если удастся использовать его в качестве ракетного горючего, то масса ракеты, при той же самой полезной нагрузке, может быть уменьшена почти на порядок. Возможные последствия положительного результата проекта: создание новых отраслей промышленности в энергетической, транспортной и других областях.

Влияние давления на воду. "Непонятные" свойства воды

Первое аномальное свойство воды – аномалия точек кипения и замерзания: Если бы вода – гидрид кислорода – H2O была бы нормальным мономолекулярным соединением, таким, например, как ее аналоги по шестой группе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева гидрид серы H2S, гидрид селена H2Se, гидрид

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

теллура H2Te, то в жидком состоянии вода существовала бы в диапазоне от минус 90оС до минус 70оС. При таких свойствах воды жизни на Земле не существовало бы.

“Ненормальные” температуры плавления и кипения воды далеко не единственная аномальность воды. Для всей биосферы исключительно важной особенностью воды является ее способность при замерзании увеличивать, а не уменьшать свой объем, т.е. уменьшать плотность. Это вторая аномалия воды, которая именуется аномалией плотности. На это особое свойство воды впервые обратил внимание еще Г. Галилей. При переходе любой жидкости (кроме галлия и висмута) в твердое состояние молекулы располагаются теснее, а само вещество, уменьшаясь в объеме, становится плотнее. Любой жидкости, но не воды. Вода и здесь представляет собой исключение. При охлаждении вода сначала ведет себя как и другие жидкости: постепенно уплотняясь, она уменьшает свой объем. Такое явление можно наблюдать до +4°С (точнее до +3,98°С). Именно при температуре +3,98°С вода имеет наибольшую плотность и наименьший объем. Дальнейшее охлаждение воды постепенно приводит уже не к уменьшению, а к увеличению объема. Плавность этого процесса вдруг прерывается и при 0°С происходит резкий скачок увеличения объема почти на 10%. В это мгновение вода превращается в лед. Уникальная особенность поведения воды при охлаждении и образовании льда играет исключительно важную роль в природе и жизни. Именно эта особенность воды предохраняет от сплошного промерзания в зимний период все водоемы земли – реки, озера, моря и тем самым спасает жизнь.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 14

Ртутьсодержащая сверхпроводящая фаза на основе меднооксидной керамики

Данная фаза получена при спекании оксидов или термически нестабильных солей всех участвующих в ее образовании элементов в условиях термобарического синтеза, что позволило удерживать внутри нее так элемент как ртуть.

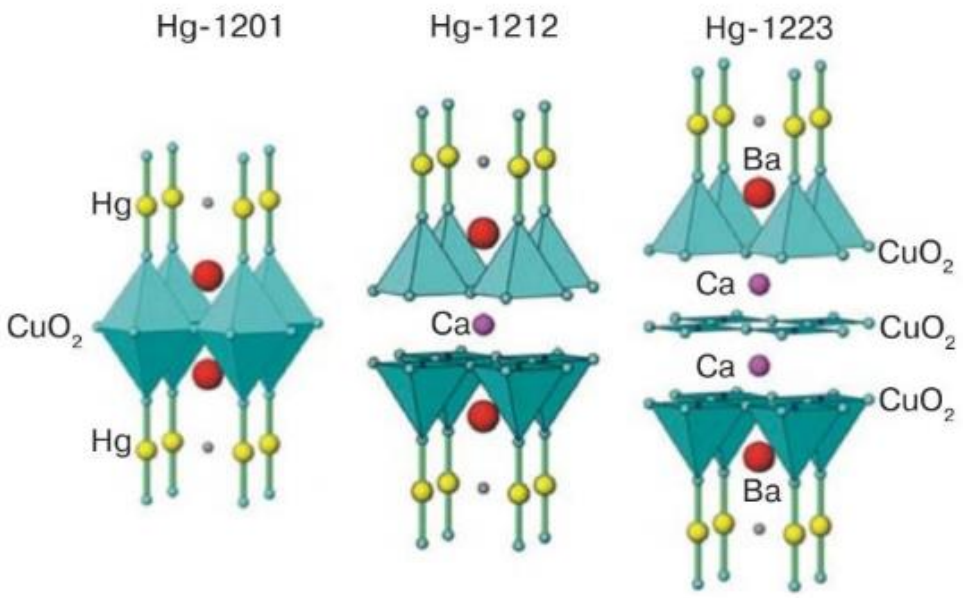

Рисунок 14.1. Ртутьсодержащая сверхпроводящая фаза

Керамический синтез. Использование техники высокого давления

В большинстве случаев для получения оксидных материалов активно используется так называемый “керамический метод”, заключающийся в тщательном механическом смешении оксидов и повторяющихся циклов “обжиг-помол” для полного обеспечения твердофазного взаимодействия. В ряде случаев вместо оксидов используется более легкодоступные карбонаты, нитраты или другие соли.

Железосодержащие магнитные вещества. Халькогениды. Теория сверхпроводящего перехода.

Бинарные химические соединения халькогенов (элементов 16-й группы периодической системы, к которым относятся кислород, сера, селен, теллур, полоний и ливерморий) с металлами.

Халькогениды были названы так, потому что в природе чаще всего встречаются в виде различных руд металлов в виде соединений цинка, меди, железа, свинца, молибдена и др. — сульфидов, селенидов, теллуридов.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Несмотря на то, что кислород формально относится к семейству халькогенов, оксиды обычно не причисляют к халькогенидам, выделяя их в отдельный класс.

Халькогениды щелочных металлов и щёлочноземельных металлов растворимы в воде и подвержены гидролизу. Многие из них разлагаются водой с образованием соответствующей кислоты (сероводородной, селеноводородной, теллуроводородной).

Большинство халькогенидов переходных металлов нерастворимы в воде или труднорастворимы (так как их кристаллы часто имеют плотнейшую упаковку атомов).

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 15

Метаморфозы металлов при высоком давлении: цезий, натрий, калий

Метаморфозы. При высоких давлениях идет превращение в переходные металлы за счет инверсии электронных уровней. К примеру, натрий становится бесцветным и не проводником, калий образует каналы из гексагонов, затем цепочки плавятся, а при охлаждении восстанавливаются.

Как образуются алмазы?

При нормальных условиях метастабилен, то есть может существовать неограниченно долго. В вакууме или в инертном газе при повышенных температурах постепенно переходит в графит. Самый твёрдый по шкале эталонных минералов твёрдости Мооса.

Алмазы образуются в геологически стабильных районах континентов, на глубинах 100-200 км, где температура достигает 1100-1300 градусов Цельсия, а давление 35-50 килобар. Такие условия способствуют переходу углерода из графита в другую модификацию – алмаз, имеющую плотно упакованную атомами кубическую структуру

Применение алмазов

Исключительная твёрдость алмаза находит своё применение в промышленности: его используют для изготовления ножей, свёрл, резцов и тому подобных изделий. Потребность в алмазе для промышленного применения вынуждает расширять производство искусственных алмазов. В последнее время проблема решается за счёт кластерного и ионно-плазменного напыления алмазных плёнок на режущие поверхности. Алмазный порошок (как отход при обработке природного алмаза, так и полученный искусственно) используется как абразив для изготовления режущих и точильных дисков, кругов и т. д.

Также применяются в квантовых компьютерах, в часовой и ядерной промышленности.

Крайне перспективно развитие микроэлектроники на алмазных подложках. Уже есть готовые изделия, обладающие высокой термо- и радиационной стойкостью. Также перспективно использование алмаза как активного элемента микроэлектроники, особенно в сильноточной и высоковольтной электронике из-за большой величины пробивного напряжения и высокой теплопроводности. При изготовлении полупроводниковых приборов на основе алмаза используются, как правило, допированные плёнки алмаза. Так, допированный бором алмаз имеет p-тип проводимости, фосфором — n-тип. Из-за большой ширины зоны алмазные светодиоды работают в ультрафиолетовой области спектра

Гидрид кальция, промышленный синтез (раскисление проката)

Бинарное неорганическое соединение кальция и водорода с химической формулой CaH_2. Относится к классу солеобразных гидридов.

Применяется для получения газообразного водорода, для твердофазного термического восстановления тугоплавких металлов из их оксидов, в качестве осушающего агента, как аналитический реагент для количественного определения влагосодержания органических жидкостей и кристаллизационной воды в кристаллических веществах.

Применяется как удобный твердый источник водорода. 1 кг CaH_2 при взаимодействии с водой образует 1 064 л H_2 (приведённого к нормальным условиям). Поэтому, несмотря на дороговизну метода, часто используется для наполнения воздушных шаров, оболочек метеорологических зондов и небольших аэростатов водородом. С этой же целью применяется в лабораториях для получения чистого водорода.

Несмотря на то, что его осушающие свойства уступают таким распространённым осушителям как силикагель или пентаоксид фосфора, часто применяется в качестве осушителя органических жидкостей, топлив и смазочных масел.

В лабораторной практике используется для количественного определения содержания воды в топливах и других веществах с помощью волюмометрического анализа, влажность определяется по объёму выделившегося водорода.

Также применяется для восстановления тугоплавких металлов из их оксидов.

В годы Второй мировой войны применялся на подводных лодках для создания ложных мишеней и маскировки подводных лодок от ультразвуковых гидролокаторов противника — так как всплывающие пузырьки водорода хорошо отражают и рассеивают ультразвуковые волны сонаров.

Принцип химического сжатия: получение гидрида натрия

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, внешнее электромагнитное поле), то в системе усиливаются процессы, направленные в сторону противодействия изменениям.

Принцип применим к равновесию любой природы: механическому, тепловому, химическому, электрическому (эффект Ленца, явление Пельтье).

Если внешние условия изменяются, это приводит к изменению равновесных концентраций веществ. В этом случае говорят о нарушении или смещении химического равновесия.

Химическое равновесие смещается в ту или иную сторону при изменении любого из следующих параметров:

1. температуры системы, то есть при её нагревании или охлаждении
2. давления в системе, то есть при её сжатии или расширении
3. концентрации одного из участников обратимой реакции

Давление существенно влияет на положение равновесия в реакциях с участием газообразных веществ, сопровождающихся изменением объёма за счёт изменения количества вещества при переходе от исходных веществ к продуктам:

При повышении давления равновесие сдвигается в направлении, в котором уменьшается суммарное количество моль газов и наоборот.

"Луковичная структура": получение наночастицы алмаза

Существует несколько способов получения алмазных наночастиц. Среди них наиболее распространены следующие:

- Получение из природных алмазов физическими методами;
- Синтез при сверхвысоких давлениях и температурах;
- Электронно- и ионно-лучевые методы, использующие облучение Углеродсодержащего материала пучками электронов и ионами аргона;
- Химическое осаждение углеродосодержащего пара при высоких температурах и давлениях;
- Детонационный синтез;
- Электрохимическое осаждение на аноде.

Лекция 16

Историческая справка

Алмаз — редкий, но вместе с тем довольно широко распространённый минерал. Промышленные месторождения алмазов известны на всех континентах, кроме Антарктиды. Известно несколько видов месторождений алмазов. Уже несколько тысяч лет назад алмазы в промышленных масштабах добывались из россыпных месторождений. Только к концу XIX века, когда впервые были открыты алмазоносные кимберлитовые трубки, стало ясно, что алмазы не образуются в речных отложениях.

О происхождении и возрасте алмазов до сих пор нет точных научных данных. Учёные придерживаются разных гипотез — магматической, мантийной, метеоритной, флюидной, есть даже несколько экзотических теорий. Большинство склоняются к магматической и мантийной теориям, к тому, что атомы углерода под большим давлением (как правило, 50 000 атмосфер) и на большой (примерно 200 км) глубине формируют кубическую кристаллическую решётку — собственно алмаз. Камни выносятся на поверхность вулканической магмой во время формирования так называемых «трубок взрыва».

Фазовый переход графит-алмаз, попытки получения алмаза

Первым в 1939 году выполнил термодинамический расчёт линии равновесия графит-алмаз Овсей Лейпунский — советский физик, что послужило основой синтеза алмаза из графито-металлической смеси в аппаратах высокого давления (АВД). Данный метод искусственного получения алмазов впервые в 1953 году был осуществлён в лаборатории фирмы ACEA (Швеция), затем в 1954 году в лаборатории американской фирмы «Дженерал Электрик» и в 1960 году — в Институте физики высоких давлений АН СССР (ИФВД) группой исследователей под руководством Леонида Фёдоровича Верещагина. Этот метод применяется во всём мире до сих пор.

Прямой фазовый переход графит → алмаз зафиксирован при ударно-волновом нагружении по характерному излому ударной адиабаты графита. В 1961 году появились первые публикации о получении алмаза (размер до 100 мкм) методом ударно-волнового нагружения с использованием энергии взрыва (в СССР этот метод был реализован в 1975 году в Институте сверхтвёрдых материалов АН Украины). Известна также технология получения алмазов методом детонационного нагружения при взрыве некоторых взрывчаток, например, тротил, с отрицательным кислородным балансом, при котором алмазы образуются непосредственно из продуктов взрыва. Это наиболее дешёвый способ получения алмазов, однако, «детонационные алмазы» очень мелкие (менее 1 мкм) и пригодны лишь для абразивов и напылений

Получение алмазов в наше время

В настоящее время существует крупное промышленное производство синтетических алмазов, которое обеспечивает потребности в абразивных материалах. Для синтеза используется несколько способов. Один из них состоит в использовании системы металл (растворитель) — углерод (графит) при воздействии высоких давлений и температур, создаваемых с помощью прессового оборудования в твёрдосплавных АВД. Алмазы выкристаллизовываются при охлаждении под давлением из расплава, представляющего собой образующийся при плавлении металло-графитовой шихты перенасыщенный раствор углерода в металле. Синтезируемые таким образом алмазы отделяют от спёка шихты растворением металлической матрицы в смеси кислот. По этой технологии получают алмазные порошки различной зернистости для технических целей, а также монокристаллы ювелирного качества.

Методы получения алмазов

Используются три вида компоновки прессов — ленточный пресс, кубический пресс и пресс с разрезной сферой. Затравки алмазов помещаются на дно капсулы, помещаемой в пресс. В прессе под давлением капсулу нагревают до температуры выше 1400 °C и металл-растворитель плавится. Расплавленный металл растворяет углерод, также заложенный в капсулу и позволяет перемещаться атомам углерода к затравкам, благодаря чему затравки растут, формируя большие алмазы.

Химическое осаждение из газовой фазы — это метод получения алмазов, в котором алмаз растёт за счёт осаждения углерода на затравку из водород-углеродной газовой смеси. Данный способ активно прорабатывался научными группами в мире с 1980-х

Алмазные нанокристаллы (5 нм) в диаметре могут быть сформированы при детонации подходящей углеродсодержащей взрывчатки в металлической камере. Во время взрыва создаётся высокое давление и высокая температура, которой достаточно для превращения углерода из взрывчатки в алмаз. Сразу после взрыва камеру со взрывчаткой погружают в воду, это подавляет переход алмазов в более стабильный графит

Алмазные кристаллы микронного размера могут быть получены при нормальных условиях в суспензии графита в органическом растворителе при воздействии ультразвуковой кавитации. В алмазы превращается до 10 % исходного графита. Себестоимость получения алмазов таким способом сопоставима с HPHT-процессом, но качество получаемых алмазов — заметно хуже. Эта методика синтеза алмазов очень простая, но результаты были получены всего двумя научными группами, и методика пока не имеет промышленного воплощения. На процесс влияет множество параметров, включая подготовку графитовой суспензии, подбор растворителя,

источника и режима ультразвуковых колебаний, оптимизация которых может значительно улучшить и удешевить эту технологию получения алмазов

Применение алмазов: микросхемы. Перспективы

Большинство промышленных применений синтетических алмазов связано именно с их твёрдостью — в качестве сверхтвёрдого режущего инструмента, абразивных порошков, полировальных паст. Благодаря твёрдости, превосходящей любой известный материал, алмазы используются для шлифовки любых материалов, даже при огранке самих алмазов.

Большинство материалов с высокой теплопроводностью обладает также хорошей электропроводностью. Особняком выделяется алмаз, несмотря на огромную теплопроводность, он обладает незначительной электропроводностью. Это сочетание свойств позволяет использовать алмаз как теплоотвод для мощных лазерных диодов, массивов таких диодов или мощных транзисторов.

Алмаз твёрдый, химически инертный, обладает высокой теплопроводностью при невысоком линейном коэффициенте расширения, что делает его идеальным материалом для окон вывода инфракрасного и микроволнового излучения.

Синтетический алмаз потенциально может использоваться как полупроводник, так как может легироваться примесями из бора и фосфора.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 17

Формы алмазов

Форма огранки бриллианта зависит от формы исходного кристалла алмаза. Чтобы получить бриллиант максимальной стоимости, огранщики стараются свести к минимуму потери алмаза при обработке. В зависимости от формы кристалла алмаза, при его обработке теряется 55—70 % массы.

Применительно к технологии обработки, алмазное сырьё можно условно разделить на три большие группы:

- «соублз» (англ. sawables) — как правило, кристаллы правильной октаэдрической формы, которые вначале должны быть распилены на две части, при этом получаются заготовки для производства двух бриллиантов;
- «мэйкблз» (англ. makeables) — кристаллы неправильной или округлой формы, подвергаются огранке «одним куском»;
- «кливаж» (англ. cleavage) — кристаллы с трещинами, перед дальнейшей обработкой раскалываются.

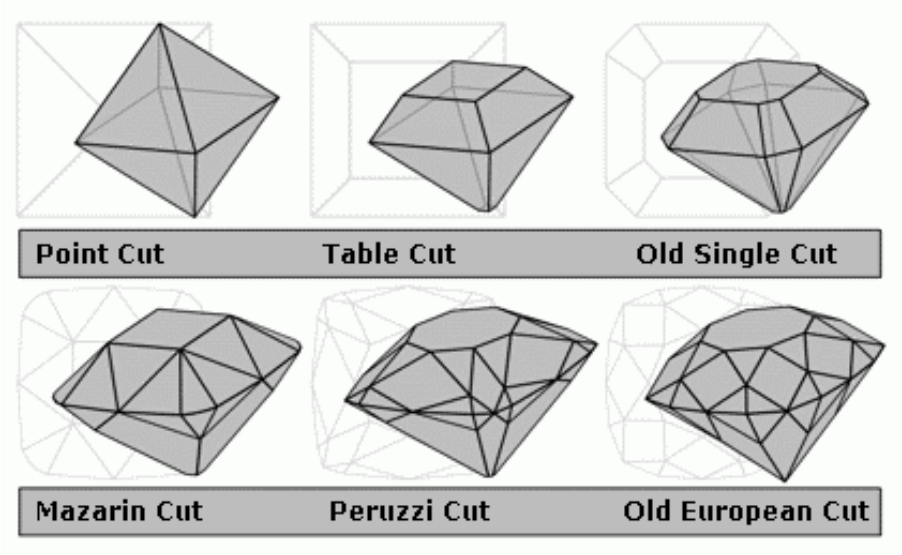

Рисунок 17.1. Формы алмазов

Существуют ли более твердые вещества, чем алмаз?

Материалов тверже алмаза не существует, однако возможно синтезировать соединение на основе алмаза, с примесью других химических элементов, и такое соединение будет тверже «чистого» алмаза.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 18

Механохимия. Механохимическая активация. Регуляция количества и качества эффектов

Раздел химии, изучающий изменение свойств веществ и их смесей, а также физико-химические превращения при механических воздействиях (в мельницах, дезинтеграторах, на вальцах, экструдерах и т. п.), при деформировании, трении, ударном сжатии.

Пластическая деформация твердого тела обычно приводит не только к изменению формы твердого тела, но и к накоплению в нем дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакционную способность. Накопление дефектов используют в химии для ускорения реакций с участием твердых веществ, снижения температуры процессов и других путей интенсификации химических реакций в твердой фазе.

Механохимическим методом производят деструкцию полимеров, синтез интерметаллидов и ферритов, получают аморфные сплавы, активируют порошковые материалы.

Синтез FeSi2 (термоэлектрический материал) в планарной шаровой мельнице (тугоплавкое соединения при комнатной температуре + легирование). Используется в керамических сотовых нагревателях.

Самые мощные магниты

Неодимовый магнит — мощный постоянный магнит, состоящий из сплава редкоземельного элемента неодима, бора и железа. Кристаллическая структура имеет тетрагональную форму и представлена формулой Nd2Fe14B. Известен своей мощностью притяжения и высокой стойкостью к размагничиванию. Имеет металлический блеск, обусловленный покрытием (на изломе — серый), очень востребован и применяется в разных областях промышленности, медицины, в быту и электронике.

Криохимия

Раздел химии, который изучает превращения в жидкой и твёрдой фазах при низких (вплоть до 70 К) и сверхнизких (ниже 70 К) температурах. По изучаемым явлениям имеет пересечения с физикой конденсированных сред и астрохимией.

Экспериментально установлено, что увеличение температуры обычно увеличивает скорость реакции. Согласно уравнению Аррениуса, увеличивается число активных молекул, приводящих к образованию продуктов реакции. Из этого следует, что с уменьшением температуры должно уменьшатся число активных молекул и, следовательно, и скорость реакции. В большинстве случаев это выполняется

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 19

Реакции в газовой фазе

Квантовая химия, по сравнению с кинетикой и термохимией, предоставляет новые возможности для изучения химических реакций, позволяя расчетным путем восстановить ненаблюдаемое экспериментально движение реагирующей системы между реагентами и продуктами. Специфика квантовохимического подхода состоит в том, что реакционная способность системы характеризуется здесь разностью энергий особых точек на поверхности потенциальной энергии, тогда как в термохимии и кинетике – изменением термодинамических функций и константой скорости реакции, измеренными при определенных условиях.

Рассмотрим, какие величины и как следует рассчитывать, чтобы описать химические реакции и корректно сравнить результаты теоретических расчетов с экспериментом.

Прежде всего принимают приближение Борна-Оппенгеймера и определяют **поверхность потенциальной энергии (ППЭ)** химической реакции как совокупность точек, характеризуемых определенной энергией системы при фиксированном положении ядер. Размерность пространства, в котором определяется ППЭ, для N взаимодействующих частиц задается числом координат, принятых в качестве степеней свободы плюс 1 (энергия): 3N – 5 (3N – 4). Из всех этих координат может быть выделена одна**,** задающая **путь химической реакции -** минимальный по энергии путь, непрерывно соединяющий долину исходных веществ и долину продуктов через точку локального максимума – **переходное состояние или активированный комплекс**. Эта координата называется **координатой реакции.**

Для количественного описания реакций интерес представляют одно- и двумерные сечения ППЭ. Часто достаточно информативны детали ППЭ вдоль координаты реакции. Рассмотрим сечение ППЭ вдоль координаты реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце в пара-положении по отношению к заместителю X

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

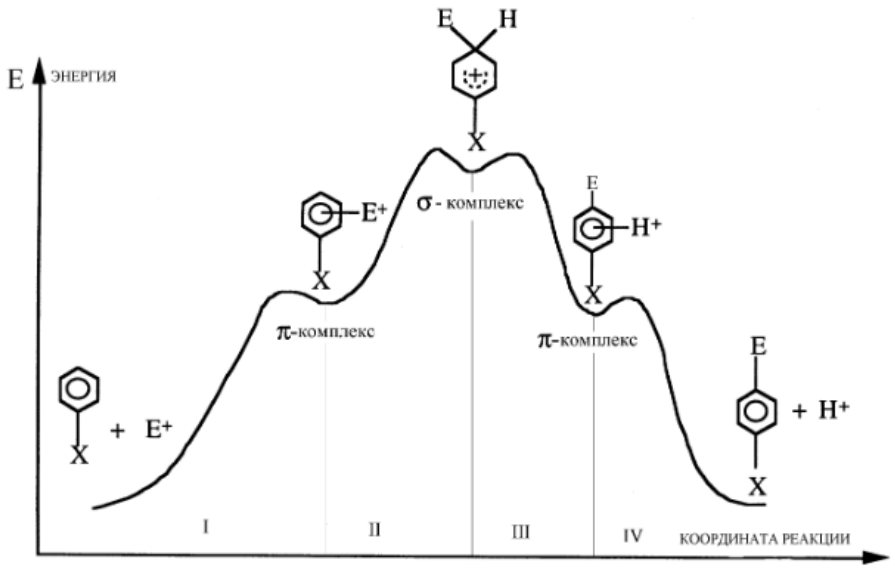

Рисунок 19.1. Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции замещения в ароматическом кольце. Цифры нумеруют четыре стадии реакции.

Минимумы ППЭ соответствуют наблюдаемым в ходе реакции равновесным состояниям -бесконечно удаленным реагентам и продуктам, а также нестабильным интермедиатам, одномерные максимумы (седловые точки) – переходным состояниям. По количеству седловых точек ППЭ можно выделить четыре стадии рассматриваемой реакции. На стадии I между π -электронной системой ароматического кольца и электрофилом E^+ происходит образование неспецифического π -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии II образуется специфический σ -комплекс (интермедиат Уэланда), в котором атом углерода ароматического кольца в пара-положении по отношению к заместителю X связан, и с электрофилом E^+, и с уходящим протоном H. На стадии III между π -электронной системой замещенного ароматического кольца и уходящим протоном H^+ происходит образование неспецифического π -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии IV π -комплекс распадается на продукты реакции.

Получение чистого титана, применение в микроэлектронике

Как правило, исходным материалом для производства титана и его соединений служит диоксид титана со сравнительно небольшим количеством примесей. В частности, это может быть рутиловый концентрат, получаемый при обогащении титановых руд. Однако запасы рутила в мире весьма ограничены, и чаще применяют так называемый синтетический рутил или титановый шлак, получаемые при переработке ильменитовых концентратов. Для получения титанового шлака ильменитовый концентрат восстанавливают в электродуговой печи, при этом железо отделяется в металлическую фазу (чугун), а невосстановленные оксиды титана и

примесей образуют шлаковую фазу. Богатый шлак перерабатывают хлоридным или сернокислотным способом.

Кластерная химия

В химии, кластерами называют химические соединения, являющиеся промежуточными между молекулой и объемным твердым телом. Кластеры могут иметь различную стехиометрию и геометрическую структуру. Примерами таких соединений являются фуллерен и кластеры бора. Большинство переходных металлов также формируют стабильные металлические кластеры и кластерные комплексы. Кластерами могут также считаться агломерации молекул одного сорта, например кластеры молекул воды

Наносостояние вещества – структурно-энергетическое состояние вещества, диспергированного до уровня наночастиц, установившееся в результате взаимного влияния поверхности и объема в наночастице

Нанореактор

Реактор для осуществления химических реакций в ограниченном объёме, размер которого не превышает 100 нм хотя бы по одному из измерений и ограничен физически размерами элементов упорядоченной структуры.

Основная задача, решаемая при использовании нанореакторов, — предотвращение слияния и роста твердых частиц при синтезе и, в ряде случаев, последующей термообработке синтезируемых материалов. В качестве нанореакторов обычно выступают поры естественного или искусственного материала, инертного по отношению к используемым реагентам и продуктам реакции. При синтезе нанообъектов поры инертной матрицы заполняются одним из реагентов, после чего он приводится в контакт со вторым реагентом, обычно в жидкой или газообразной форме, инициатором (в случае полимеризации), или подвергается воздействию электрического тока (при электрохимическом синтезе). Регулирование размеров пор при создании искусственного пористого материала или выбор естественного пористого материала с узким распределением пор по размерам в требуемом диапазоне позволяет управлять размером синтезируемых частиц. Нанореакторы могут использоваться как для получения нанокомпозитов синтезируемого материала с материалом инертной матрицы, так и для получения изолированных нанообъектов, для чего материал матрицы подвергается селективному растворению. В качестве естественных нанореакторов часто используются цеолиты и слоистые двойные гидроксиды, в качестве искусственных — искусственные цеолиты и пористые мембраны на основе оксидов металлов, созданные электрохимическим методом (анодирование).

ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ