

УДК 54+001.895(075.8)
ББК 24я73
Л85

Печатается в соответствии с решением кафедры общей и неорганической химии химического факультета ЮФУ, протокол № 6 от 30 августа 2017 г.

Рецензенты:

заведующий лабораторией «Физико-химический анализ оксидных систем»,
ИОНХ РФ, д. х. н., профессор *В. М. Скориков*;
заведующий кафедрой моделирования ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», д. ф.-м. н., профессор *А. В. Наседкин*

Лупейко, Т. Г.

Л85

Методологический базис химии. Как решаются научные задачи : учебник с результатами авторских исследований / Т. Г. Лупейко ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2018. – 446 с.

ISBN 978-5-9275-2757-1

В учебнике на примере химии показаны истоки, принципы работы и результаты квантового, геометрического, аналитического (математического) и других подходов, руководствуясь которыми, современная химия и другие науки решают свои исследовательские задачи. Особый акцент сделан на инновациях, полученных в этой области автором работы: в их числе графическое и математическое моделирование и полученные с их использованием конкретные прорывные результаты в приложении к фазовым равновесиям и состояниям систем с различным числом компонентов и к уникальному фундаментальному свойству растворимости веществ.

Учебник может быть рекомендован широкому кругу читателей, включая студентов естественнонаучных и других факультетов, а также исследователей и специалистов, желающих на примере химии освоить базовые методологические приемы современной науки и использовать их универсальные, высокоэффективные возможности в своей работе.

Особенностью учебника является также то, что фактический материал излагается заинтересованно, с учетом исторического развития и динамики его формирования, сопровождается авторскими комментариями, наглядными примерами, образными сравнениями и стремлением приобщить читателя к творческому процессу познания.

УДК 54+001.895(075.8)

ББК 24я73

ISBN 978-5-9275-2757-1

© Южный федеральный университет, 2018
© Т. Г. Лупейко, 2018
© Оформление. Макет. Издательство
Южного федерального университета, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	10
Введение	12
Общие сведения	15
ГЛАВА 1. КВАНТОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ И ЕЕ ИСТОКИ	39
1.1. Развитие представлений о строении атома	40
1.2. Атомные масштабы	42
1.3. Основные этапы развития взглядов на строение атома	45
1.4. Понятие о спектрах	49
1.5. Спектр атома водорода	50
1.6. Планетарное строение атома	54
1.7. «Кентавры» микромира	58
1.8. Хотите себя попробовать в решении атомных задач?	65
1.9. Хотите увидеть квантовый мир глазами первопроходцев?	66
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	67
ГЛАВА 2. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И СТРОЕНИЕ АТОМА	68
2.1. Уравнение Шредингера – основа квантовой механики	68
2.2. Обычное и необычное в квантовой механике	70
2.3. Как работает и на что претендует квантовая механика	72
ГЛАВА 3. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	84
3.1. Виды химической связи	84
3.2. Химическая связь в трактовке квантовой химии	88
3.3. Метод валентных связей	92
3.4. Природа ковалентной связи	93
3.5. Энергетика ковалентной связи	95
3.6. Что такое валентность	98
3.7. Свойства ковалентной связи и строение молекул	103
3.7.1. Молекулы, состоящие из двух одновалентных атомов, σ - и π -связь	104

3.7.2. Молекулы с центральным многовалентным атомом и одновалентными заместителями. Гибридизация	107
3.7.3. Обобщенная методика анализа химической связи и строения молекул в рамках МВС	111
<i>Тестовое задание № 1</i>	119
<i>Тестовое задание № 2</i>	120
<i>Вопросы для самопроверки</i>	121
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	122
3.8. Метод молекулярных орбиталей	122
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	130
3.9. Квантовая химия и другие виды химической связи	130
3.9.1. Ионная связь	131
3.9.2. Металлическая связь	132
3.9.3. Межмолекулярные взаимодействия	134
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	136
4.1. Общие сведения	136
4.2. Правило фаз и классификация фазовых систем	138
4.3. Истоки физико-химического анализа	145
4.4. Место ФХА среди других научных дисциплин	148
4.5. Основные принципы геометрического анализа диаграмм	150
4.6. Методы исследования, возможности и значение ФХА	153
ГЛАВА 5. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	156
5.1. Геометрическая модель диаграмм состояния однокомпонентных систем	156
5.2. Изобарические и изотермические процессы в однокомпонентных системах и решение прикладных вопросов на их основе	164
5.3. Геометрические модели диаграмм однокомпонентных систем веществ с полиморфными превращениями	170
<i>Вопросы для самопроверки</i>	173

ГЛАВА 6. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ
 ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ СИСТЕМ..... 174

6.1. Способ изображения состава двойных систем..... 174

6.2. Базовые геометрические модели двойных
 фазовых систем..... 176

6.3. Геометрические модели диаграмм «свойство – состав»
 двойных моноагрегатных конденсированных систем 180

6.4. Геометрические модели диаграмм растворимости
 двойных моноагрегатных конденсированных систем 185

 6.4.1. Геометрические модели диаграмм растворимости
 двойных жидких систем 186

 6.4.2. Геометрические модели диаграмм растворимости
 двойных моноагрегатных твердофазных систем 192

6.5. Геометрические модели двойных изобарических
 систем с жидкими и твердыми фазами..... 194

 6.5.1. Геометрическая модель диаграмм двойных
 систем с простой эвтектикой (тип 1)..... 195

 6.5.2. Геометрические модели диаграмм двойных
 изобарических систем с кристаллизацией
 твердых растворов..... 206

 6.5.3. Геометрические модели диаграмм двойных
 систем с кристаллизацией ограниченных твердых
 растворов (тип 2)..... 207

 6.5.4. Геометрическая модель диаграмм двойных систем
 с ограниченными твердыми растворами и эвтектикой..... 210

 6.5.5. Методика обоснования, построения и анализа
 геометрических моделей диаграмм двойных
 фазовых систем 216

 6.5.6. Геометрическая модель диаграмм двойных систем
 с ограниченными твердыми растворами
 и перитектикой 218

 6.5.7. Геометрические модели диаграмм двойных
 систем с кристаллизацией неограниченных твердых
 растворов (тип 3)..... 220

6.6. Геометрические модели диаграмм двойных
 изобарических систем с образованием соединений..... 223

6.6.1. Геометрическая модель диаграмм двойных систем с образованием конгруэнтно плавящегося соединения.....	223
6.6.2. Геометрическая модель диаграмм двойных систем с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения.....	226
6.6.3. Геометрические модели диаграмм двойных систем с образованием соединений в твердом состоянии.....	227
6.6.4. Геометрические модели диаграмм двойных систем с образованием конгруэнтно плавящихся соединений и твердых растворов.....	229
6.7. Геометрические модели диаграмм двойных изобарических систем с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии.....	234
6.8. Краткие сведения о геометрических моделях двойных систем с превращениями в твердом состоянии.....	237
6.9. Контрольные задания по направлению геометрического моделирования двойных систем.....	240

ГЛАВА 7. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ, ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ..... 244

7.1. Способы изображения состава трехкомпонентных систем. Треугольник составов и его свойства.....	244
7.2. Геометрические модели диаграмм состояния тройных систем.....	248
7.2.1. Геометрические модели диаграмм тройных систем эвтектического типа.....	250
7.2.2. Анализ процессов охлаждения расплавов с использованием геометрической модели диаграммы плавкости тройных систем типа 1.....	254
7.2.3. Вопросы экспериментального построения диаграмм тройных систем.....	261
7.3. Геометрические модели диаграмм тройных систем с соединениями.....	262
7.3.1. Тройные системы с двойным конгруэнтно плавящимся соединением и стабильным сечением.....	264

7.3.2. Геометрическая модель плоских диаграмм тройных систем с двойным конгруэнтно плавящимся соединением и нестабильным триангулирующим сечением.....	269
7.3.3. Геометрическая модель плоских диаграмм тройных систем с двойным конгруэнтно плавящимся соединением и нестабильным и нетриангулирующим сечением.....	277
7.3.4. Геометрическая модель плоских диаграмм тройных систем с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением.....	281
7.3.5. Геометрическая модель плоских диаграмм тройных систем с образованием нескольких двойных соединений.....	284
7.3.6. Геометрическая модель диаграмм тройных систем с образованием тройных соединений.....	286
7.4. Геометрическая модель тройных систем с кристаллизацией твердых растворов.....	291
7.5. Геометрическая модель тройных систем с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии.....	294
7.6. Геометрические модели диаграмм плавкости тройных взаимных систем.....	300
7.7. Многокомпонентные фазовые системы.....	308
7.7.1. Способы изображения состава многокомпонентных систем.....	309
7.7.2. Геометрическая модель изобарической четверной системы.....	312

ГЛАВА 8. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ СИСТЕМ И ПРИМЕРЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ..... 319

8.1. Математическая модель изобары плавкости компонента двойной системы и ее анализ.....	320
8.2. Анализ взаимосвязи термодинамических и фазовых параметров двойных систем.....	326
8.3. Математическая модель ликвидуса двойной эвтектической системы и ее эвтектики.....	329

ГЛАВА 9. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ.....	335
9.1. Три «кита» химии	335
9.2. Примеры вывода первоосновных уравнений связи и их применения для решения задач.....	336
9.3. Уравнения связи фазовых равновесий тройных взаимных систем.....	337
9.4. Уравнение изотерм растворимости солей ТВС	339
9.5. Уравнения симметричных изотерм растворимости солей ТВС	340
9.6. Виды изотерм кристаллизации (растворимости) солей ТВС.....	346
9.7. Критические процессы начала расслаивания в расплавах ТВС	352
 ГЛАВА 10. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТВС	 363
10.1. Получение математической модели фазовых равновесий ТВС.....	363
10.2. Анализ математической модели фазовых равновесий ТВС.....	366
10.3. Координатное пространство (n, p)	368
10.4. Анализ растворимости фаз в системах с обменным взаимодействием в расплавах.....	375
10.4.1. Изотермическая растворимость фаз в ТВС	375
10.4.2. Политермическая растворимость фаз в ТВС.....	382
10.5. Критерии существования равновесий твердых фаз с расплавом ТВС.....	388
 ГЛАВА 11. НОВАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ	 395
11.1. Оптимальна ли современная термодинамика?	395
11.2. Взаимный расчет термодинамических параметров и диаграмм плавкости. Формирование новой базы термодинамических данных.....	400

11.2.1. Расчет термодинамических параметров ТВС по изотермам кристаллизации (растворимости) их фаз с использованием координатного пространства (u, v)	401
11.2.2. Оценка погрешностей взаимного расчета термодинамических параметров и диаграмм плавкости ТВС.....	405
11.2.3. Расчеты параметров с использованием пространства (n, p)	412
11.2.4. Расчеты параметров по изобарам плавкости компонентов диаграмм двойных и квазибинарных систем.....	414
11.2.5. Расчеты параметров систем с расслаиванием.....	417
11.3. К расчетам диаграмм плавкости (растворимости) двойных и тройных взаимных систем по термодинамическим параметрам.....	424
ГЛАВА 12. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО НАПРАВЛЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ.....	428
12.1. Задания.....	428
12.2. Выводы и пояснения к решению задач.....	431
12.3. Примеры решения задач.....	433
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	440
ОСНОВНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ.....	445