

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, $\sigma$ - и $\pi$ -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     |
| <br>ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ<br>И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ .....   | <br>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     |
| <br>ГЛАВА 5. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ<br>СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ .....                             | <br>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<br>фазовых систем.....   | 176 |
| 6.3. Геометрические модели диаграмм «свойство – состав»<br>двойных моноагрегатных конденсированных систем .....             | 180 |
| 6.4. Геометрические модели диаграмм растворимости<br>двойных моноагрегатных конденсированных систем .....                   | 185 |
| 6.4.1. Геометрические модели диаграмм растворимости<br>двойных жидких систем .....  | 186 |
| 6.4.2. Геометрические модели диаграмм растворимости<br>двойных моноагрегатных твердофазных систем .....                     | 192 |
| 6.5. Геометрические модели двойных изобарических<br>систем с жидкими и твердыми фазами.....                                 | 194 |
| 6.5.1. Геометрическая модель диаграмм двойных<br>систем с простой эвтектикой (тип 1) .....                                  | 195 |
| 6.5.2. Геометрические модели диаграмм двойных<br>изобарических систем с кристаллизацией<br>твердых растворов.....           | 206 |
| 6.5.3. Геометрические модели диаграмм двойных<br>систем с кристаллизацией ограниченных твердых<br>растворов (тип 2) .....   | 207 |
| 6.5.4. Геометрическая модель диаграмм двойных систем<br>с ограниченными твердыми растворами и эвтектикой.....               | 210 |
| 6.5.5. Методика обоснования, построения и анализа<br>геометрических моделей диаграмм двойных<br>фазовых систем .....        | 216 |
| 6.5.6. Геометрическая модель диаграмм двойных систем<br>с ограниченными твердыми растворами<br>и перитектикой .....         | 218 |
| 6.5.7. Геометрические модели диаграмм двойных<br>систем с кристаллизацией неограниченных твердых<br>растворов (тип 3) ..... | 220 |
| 6.6. Геометрические модели диаграмм двойных<br>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.....

|   |     |
|---|-----|
| 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<br>ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ.....  | 335 |
| 9.1. Три «кита» химии .....  | 335 |
| 9.2. Примеры вывода первоосновных уравнений связи<br>и их применения для решения задач.....  | 336 |
| 9.3. Уравнения связи фазовых равновесий тройных<br>взаимных систем.....  | 337 |
| 9.4. Уравнение изотерм растворимости солей ТВС .....   | 339 |
| 9.5. Уравнения симметричных изотерм<br>растворимости солей ТВС .....   | 340 |
| 9.6. Виды изотерм кристаллизации (растворимости)<br>солей ТВС.....   | 346 |
| 9.7. Критические процессы начала расслаивания<br>в расплавах ТВС .....   | 352 |
| ГЛАВА 10. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ФАЗОВЫХ<br>РАВНОВЕСИЙ ТВС .....   | 363 |
| 10.1. Получение математической модели фазовых<br>равновесий ТВС.....   | 363 |
| 10.2. Анализ математической модели фазовых<br>равновесий ТВС.....  | 366 |
| 10.3. Координатное пространство $(n, p)$ .....   | 368 |
| 10.4. Анализ растворимости фаз в системах с обменным<br>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<br>фаз с расплавом ТВС.....  | 388 |
| ГЛАВА 11. НОВАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА<br>И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ .....  | 395 |
| 11.1. Оптимальна ли современная термодинамика? .....   | 395 |
| 11.2. Взаимный расчет термодинамических параметров<br>и диаграмм плавкости. Формирование новой базы<br>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        |
| <b>ГЛАВА 12. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО НАПРАВЛЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ.....</b>   | <b>428</b> |
| 12.1. Задания .....   | 428        |
| 12.2. Выводы и пояснения к решению задач.....   | 431        |
| 12.3. Примеры решения задач .....   | 433        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>   | <b>440</b> |
| <b>ОСНОВНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ.....</b>   | <b>445</b> |