

Лекция 12

Изоморфизм - 2

Содержание:

- Параметр взаимодействия
- Новые правила изоморфизма
- Естественный отбор минеральных видов
- Механизм обменных реакций, принцип ЖМКО

Параметр взаимодействия Q и его связь с энтальпией смешения

- В теории кристаллических твердых растворов кристаллохимический смысл $\Delta H_{\text{см}}$ заключается в следующем. Образование твердого раствора сопряжено с искажением (деформацией) исходной структуры чистого кристалла. Это связано с различиями радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга изоморфных атомов (ионов).
- Чем больше эти различия, тем больше силы, искажающие кристаллическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Данные деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов (уменьшению ее абсолютной величины), что объясняет положительный знак $\Delta H_{\text{см}}$.
- Учет возникающих при образовании твердого раствора деформаций приводит к модификации выражения для $\Delta H_{\text{см}}$ - появляется так называемый параметр взаимодействия (называемый также энергией смешения) **Q**:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 \times x_2 \times \mathbf{Q} \quad \rightarrow \quad \mathbf{Q} = \Delta H_{\text{см}} / (x_1 \times x_2)$$

Новые правила изоморфизма

- Оба основных условия изоморфизма - близость размеров составляющих кристалл структурных единиц (атомов, ионов, радикалов, молекул) и величин их поляризации (или характеров химической связи) - выражены в энергетическом уравнении:

$$Q = a(\Delta\varepsilon)^2 + b(\Delta r)^2$$

- Q – **параметр взаимодействия** (или **энергия смещения**), a и b некоторые положительные параметры (причем, как мы понимаем, $a \gg b$).
- Действительно, чем больше dr , или $d\varepsilon$, или оба этих различия вместе, тем больше величина Q , а значит, выше критическая температура $T_{кр}$ и тем меньше возможность широких или заметных пределов изоморфных замещений.
- Главные правила изоморфизма являются простым следствием тех причин, которые вызывают повышение энергии в результате геометрической (структурной) или электронной («химической») деформации твердого раствора при образовании его из чистых кристаллов.

2-ая домашняя задача

«Оценка энтальпии смешения по параметру взаимодействия»

Дано:

структурная энергия элементарной ячейки корунда $\text{Al}_2\text{O}_3 = -412,662$ эВ,
а структурная энергия элементарной ячейки эсколаита $\text{Cr}_2\text{O}_3 = -391,086$ эВ

Постройте график энтальпии смешения (в кДж) во всем диапазоне составов, найдите координаты максимума и приведите значение энтальпии для $x(\text{Al})=0,35$

если известно, что:

- 1) энергия изолированной примеси Al в матрице эсколаита составляет -
1,69 эВ,
- 2) а энергия изолированной примеси Cr в матрице корунда составляет
+1,91 эВ.

Считать, что параметр взаимодействия изменяется от состава линейно.

Как решать задачу 2

- 1) Нормируем энергию структуры на формулу
- 2) Нормируем энергию дефекта на формулу
- 3) Для расчета энергии смешения в приближении бесконечно разбавленной примеси подставляем в уравнения:

$$Q(\text{Al в Cr}_2\text{O}_3) = E_{\text{деф}}(\text{Al в Cr}_2\text{O}_3) + E_{\text{стр}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) - E_{\text{стр}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$Q(\text{Cr в Al}_2\text{O}_3) = E_{\text{деф}}(\text{Cr в Al}_2\text{O}_3) + E_{\text{стр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - E_{\text{стр}}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

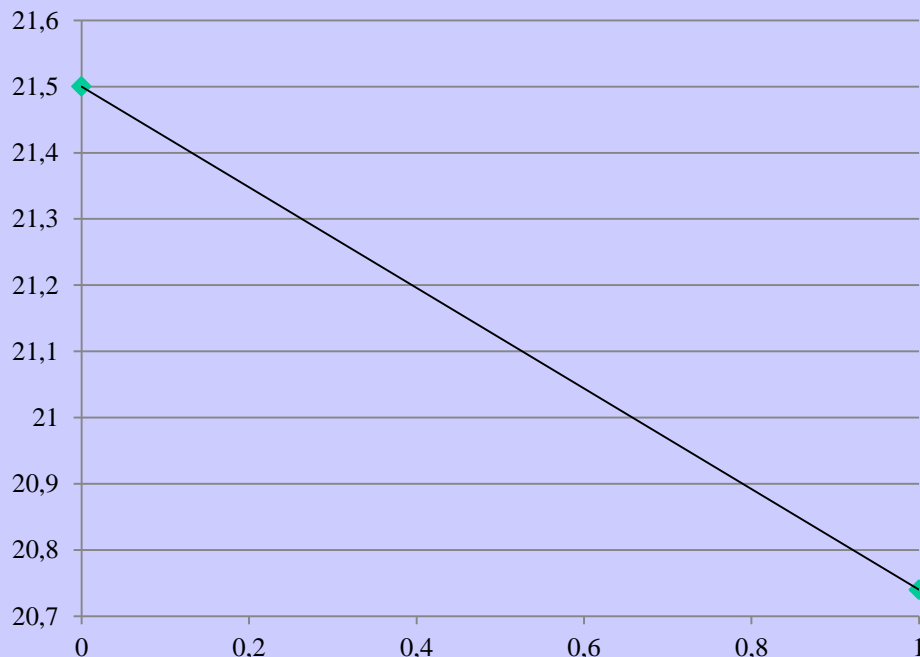
- 4) Переводим значения из эВ в кДж (коэффициент знаем!)

	Е (эВ)	Нормируем дефект на формулу	Рассчитываем параметр взаимодействия Для составов 0 и 1	Переводим эВ в кДж
чистый корунд	-68,78			
чистый эсколаит	-65,18			
Al в Cr ₂ O ₃ (%Cr=100%)	-1,69	-3,38	0,216	20,74
Cr в Al ₂ O ₃ (%Cr=0%)	1,91	3,82	0,224	21,50

Задача оценка энтальпии смешения по параметру взаимодействия. Пример!

5) Рисуем график зависимости Q от состава.

Из условия задачи *он меняется линейно!*



Определяем уравнение линейного тренда Q от x :

$$Q = \text{[]}$$

Рассчитываем Q для $x=0,35$

$$Q_{(0,35)} = \text{[]} \text{ кДж}$$

Для бинарной смеси $Q = \Delta H / (x_1) * (1 - x_1)$

Подставляем в уравнение значения Q и нужные $(x_1)=0,5$ и $(1-x_1)=0,5$ получаем

$$\text{[]} = \Delta H / 0,25 \text{ следовательно } \Delta H = \text{[]} / 4$$

Строим полную кривую $\Delta H(x)$ и находим ее максимум.

Нарушение правил 15%- правило ассистирования

- Уже давно и разными исследователями были обнаружены факты влияния кристаллической среды на степень проявления изоморфизма
- Так, разность ионных радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет почти 40%, что по критерию В. М. Гольдшмидта исключает широкую смесимость в их соединениях. Действительно, в системе MgO-CaO взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол. % при очень высокой температуре (2700 К), а CaO в MgO - только 3,1 мол.% при 2900 К. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры и ниже 1600°C становится совершенно незначительной.
- Однако Д. П. Григорьев заметил (1946), что в системе **форстерит** Mg_2SiO_4 - **монтчеллит** $CaMgSiO_4$ существуют довольно широкие области твердых растворов (монтчеллит растворяет до 10 мол. % форстерита).
- Несколько позже В. С. Соболев (1949) еще раз отметил, что более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью.

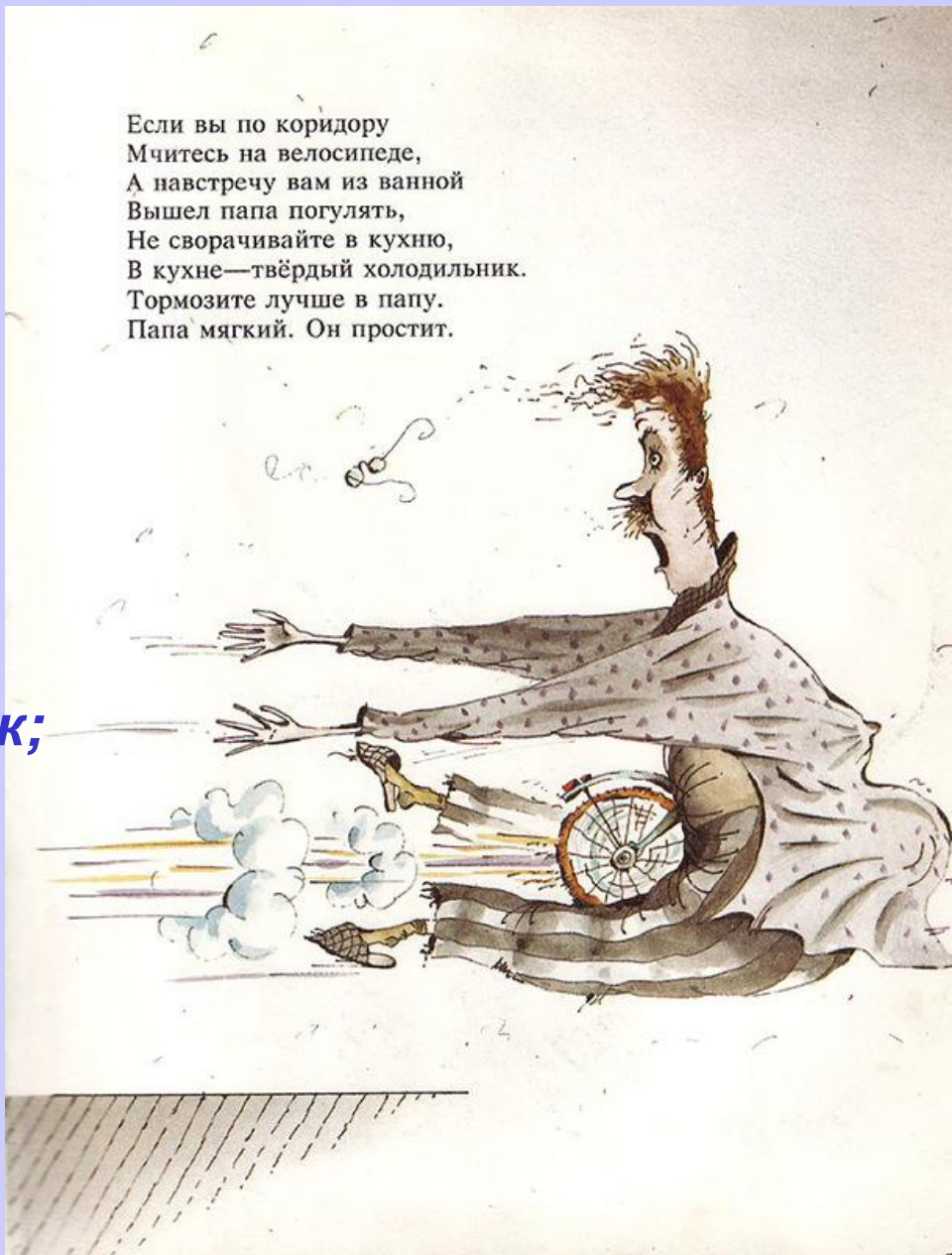
Нарушение правил 15% - правило ассистирования

- Для иллюстрации этого положения он привел убедительный пример ограниченного изоморфизма Al-Fe^{III} в окислах Al₂O₃-Fe₂O₃ и непрерывного - в кальциевых гранатах Ca₃(Al, Fe)₂Si₃O₁₂.
- Г. Б. Бокий в 1954 г. указал на более легкие условия замещений Na и Li в системе LiMnPO₄- NaMnPO₄ по сравнению с LiCl-NaCl, поскольку во втором случае относительная разница в размерах элементарных ячеек и межатомных расстояний существенно больше из-за меньшего эффективного размера Cl⁻ по сравнению с MnPO₄⁻.
- Современная энергетическая теория дает естественное и разумное объяснение этим наблюдениям. В общем виде это правило формулируется следующим образом: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее размера расширяет смесимость (а увеличение заряда сужает). Это правило можно назвать ***правилом содействия (ассистирования)***.

Ещё более естественное объяснение правила ассистирования дал детский писатель Георгий Остер:

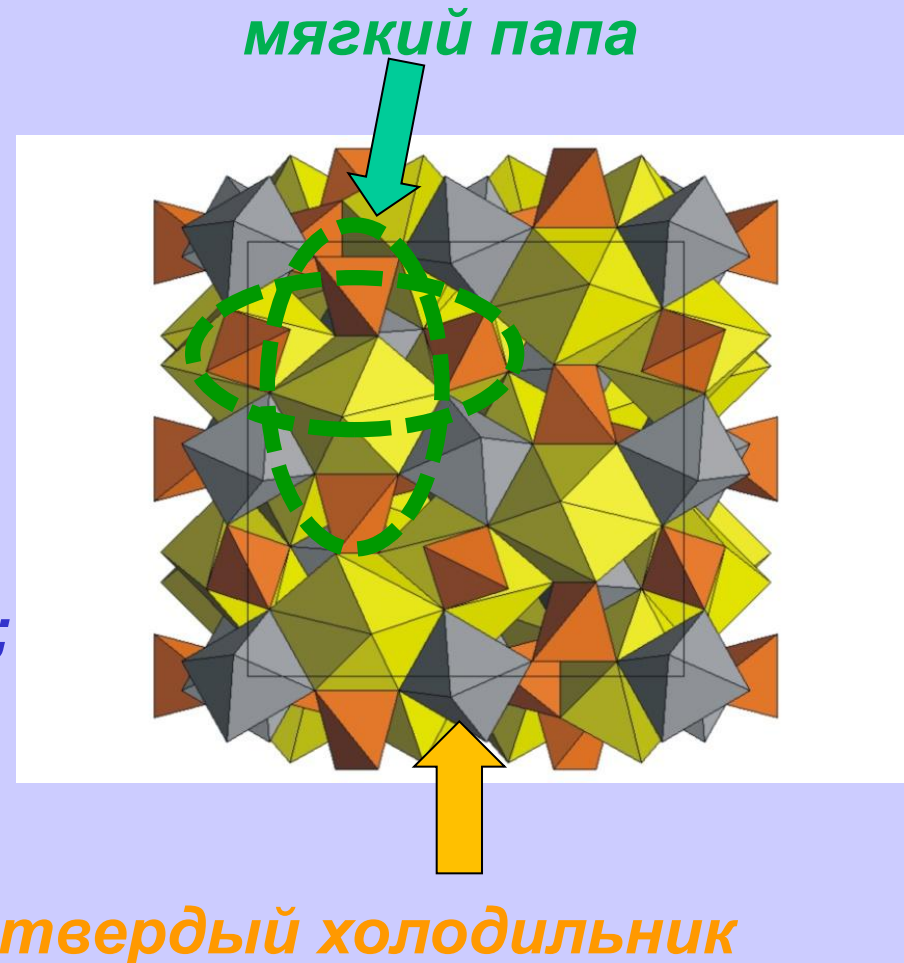
*Если вы по коридору
Мчитесь на велосипеде
А навстречу вам из ванной
Вышел папа погулять –
Не сворачивайте в кухню –
В кухне – твердый холодильник;
Тормозите лучше в папу –
Папа мягкий, он простит.*

Если вы по коридору
Мчитесь на велосипеде,
А навстречу вам из ванной
Вышел папа погулять,
Не сворачивайте в кухню,
В кухне—твёрдый холодильник.
Тормозите лучше в папу.
Папа мягкий. Он простит.



Ещё более естественное объяснение правила ассистирования дал детский писатель Г.Остер:

*Если вы по коридору
Мчитесь на велосипеде
А навстречу вам из ванной
Вышел папа погулять –
Не сворачивайте в кухню –
В кухне – **твёрдый холодильник**;
Тормозите лучше в папу –
Папа мягкий, он простит.*



ограниченный изоморфизм Al-Fe^{III} в окислах Al₂O₃-Fe₂O₃ и непрерывный - в кальциевых гранатах Ca₃(Al, Fe)₂Si₃O₁₂

Влияние давления

- Наиболее просто и естественно решается вопрос о влиянии давления на изодиморфизм.
- Рост давления должен увеличить поле устойчивости твердого раствора на основе компонента с более плотной атомной упаковкой. Если КЧ компонентов различны, то расширяется поле устойчивости на основе твердого раствора с большими КЧ за счет уменьшения поля устойчивости твердого раствора с меньшими КЧ.
- изоморфная примесь как бы «вдавливается» в кристалл, если при этом ее КЧ повышается, и, наоборот, как бы «выдавливается» из него, если ее КЧ уменьшается.
- Сложнее обстоит дело в том случае, если компоненты изоструктурны. В общем, давление оказывает на изоморфную смешимость противоположное температуре влияние, т.е. ограничивает ее и приводит к распаду смесей.

Влияние давления

- Этот эффект можно было ожидать заранее, так как сжатие кристалла твердого раствора вызывает рост сил межатомного отталкивания и затрудняет возможности совместного вхождения атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру.
- Теоретический анализ и экспериментальные факты позволяют сформулировать правило, которое можно назвать ***правилом депрессии (подавления) изоморфизма*** (не изодиморфизма!) с ростом P
- Однако подобные рассуждения остаются справедливыми только до тех пор, пока не принимаются во внимание возможные осложняющие эффекты, например, правильные (когерентные) срастания фаз распада, которые могут привести к противоречию с только что сформулированным правилом.

Влияние давления

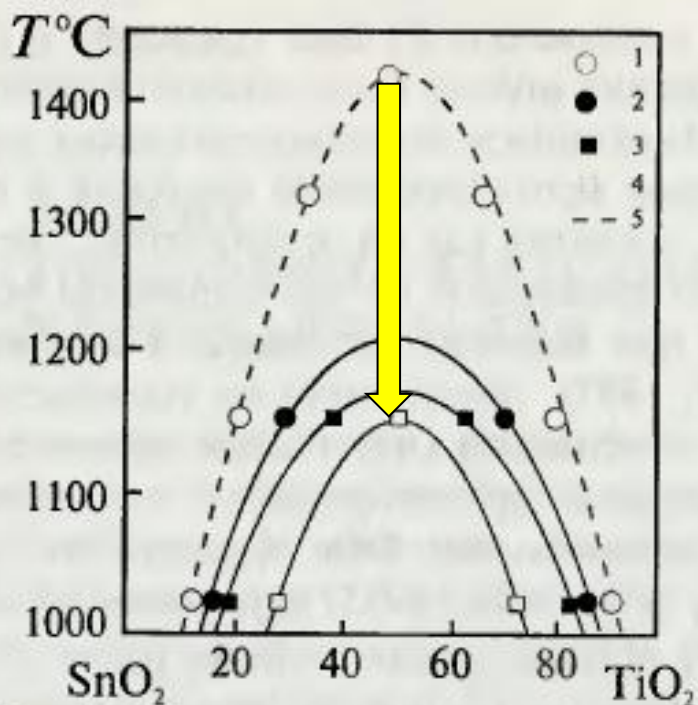


Рис. 2.23. Зависимость пределов смесимости в системе рутил-касситерит от температуры и давления: 1 - 1 атм; 2 - 3,5 ГПа; 3 - 4,5 ГПа; 4 - 5,5 ГПа; 5 - теоретическая оценка для 1 атм

Можно сказать, что влияние давления обуславливается конкуренцией

- 1) Рост величины деформационного вклада в параметр взаимодействия (повышение жесткости структуры)
- 2) Величиной и знаком $\Delta V_{см}$ (отрицательная величина ведет к понижению $T_{кр}$ - т.е. росту смесимости);

Примеры исключений

Изоморфизм – одна из причин
естественного отбора
минеральных видов

Сейчас установлено почти 6000 минеральных видов – природных химических соединений и гораздо меньшее количество различных структурных типов *несмотря на применение в последние десятилетия мощной лабораторной техники, которая позволяет находить и определять химический состав частиц, имеющих микронные размеры.* Благодаря этим методам в настоящее время *ежегодно открывают лишь около 50–60 новых минералов,* преимущественно очень редких и представленных единичными находками.

Почему число известных минеральных видов столь невелико?



Эти цифры особенно поражают, если сопоставить их с числом возможных сочетаний почти из 90 химических элементов, стабильно существующих в природе: цифра с несколькими десятками нулей. Число синтетических веществ ежегодно возрастает почти на 0,5 млн, а возможности такого синтеза далеко не исчерпаны. Следовательно, при появлении устойчивых минеральных видов в природе действует своего рода естественный отбор.

Механизм, которому подчиняется такой отбор, имеет кристаллохимическую природу

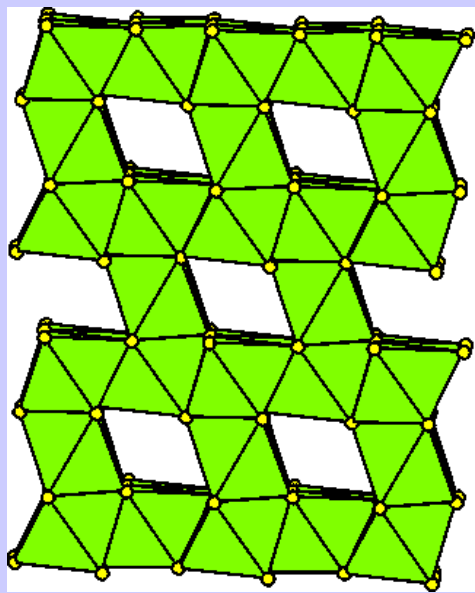
Следует учесть, что бóльшая часть земных минералов образуется на поверхности Земли в условиях взаимодействия внешней части ее твердой оболочки с гидросферой, атмосферой и биосферой. Это взаимодействие протекает особенно интенсивно тогда, когда на поверхности обнажаются глубинные породы, которые неравновесны с новой для них средой — природными водами, газами, живыми организмами. В связи с этим **почти 2,5 тыс. минеральных видов** содержат воду или гидроксил-ион, что отражает огромную роль воды в земной минералогии

В глубинных оболочках Земли, где благодаря высоким температурам и давлениям равновесное состояние достигается значительно легче, число минеральных видов сильно уменьшается. В магматическом процессе образуется около 200 минералов, в гидротермальном – около 500 (не считая очень редких). В строении мантии Земли принимают участие лишь единицы или первые десятки видов, а ядро, вероятно, сложено лишь одной минеральной фазой – металлической

В космической минералогии число минеральных видов измеряется десятками либо несколькими сотнями. Например, в веществе, доставленном с поверхности Луны, лишенной воды и атмосферы, достоверно установлено около 90 минералов, из них только два новых. В метеоритах всех известных сейчас типов найдено 175 минералов, из них около одной трети специфичны для этих космических тел, а 17 минеральных видов обнаружено впервые именно в метеоритах

К таковым относятся, например,

- ольдгамит CaS , (ст. тип галита)
- карсбергит CrN , (ст. тип галита)
- нинингерит MgS , (ст. тип галита)
- космохлор $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, (ст. тип диопсида)



брезинаит (brezinaite) Cr_3S_4
Acta Crystallographica Vol 23, 1967)
окт. Слои 1 и 1/2

Распределение минералов по классам в различных космических объектах

Классы минералов	Земная кора	Луна	Метеориты
Всего минералов	3413	85	175
Силикаты	883	37	73
Фосфаты	352	5	13
Сульфаты	293	3	
Сульфосоли	256		
Сульфиды, селениды, теллуриды	245	9	21
Оксиды	212	20	26
Арсенаты	198		
Гидрооксиды	180	1	2
Карбонаты	165	1	7
Бораты	128		
Простые вещества и интерметаллиды	82	7	13
Хлориды, оксихлориды	82	2	
Ванадаты	64		
Арсениды, антимониды, висмутиды	62		
Теллуриды, селениты, теллулаты и селенаты	57		
Фториды	42		
Органические соединения	30	1	1
Молибдаты, вольфраматы	25	2	
Карбиды, фосфиды, нитриды	17	3	11
Нитраты	15		
Иодаты	8		
Хроматы	6		
Бромиды, иодиды	6		
Силициды	5	1	

Все ли атомы одинаково распространены?

Нет конечно.

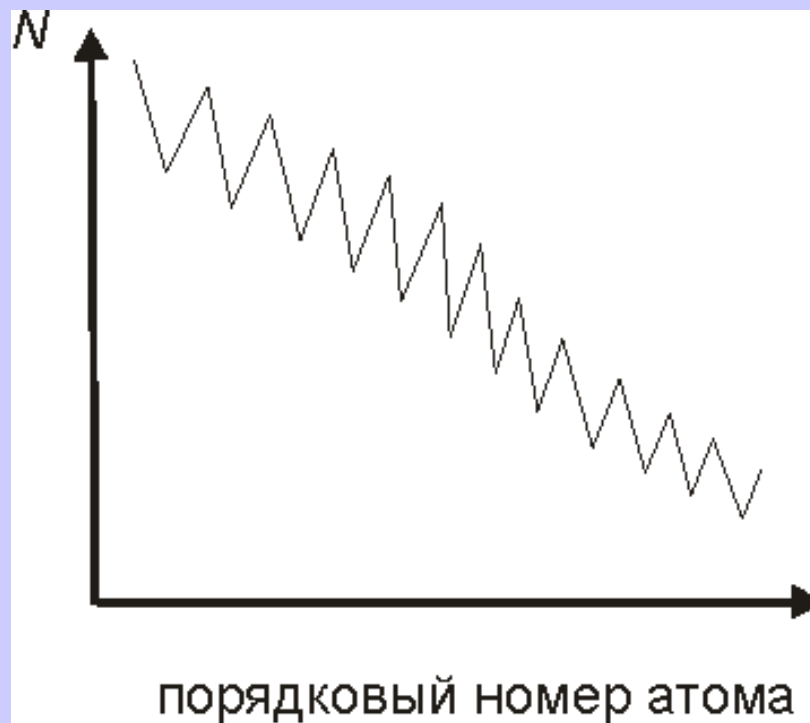


1) Распространенность

(в космосе) экспоненциально падает с ростом порядкового номера

А все ли атомы одинаково распространены?

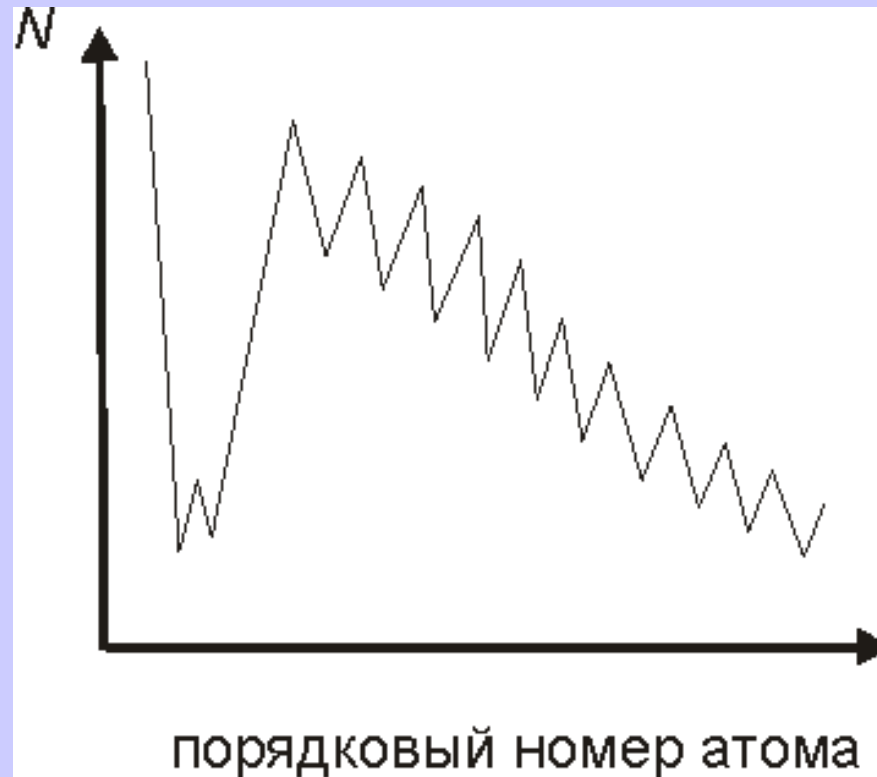
Нет конечно.



2) в 1914 ученые Оддо и Гаркинс обратили внимание на преимущественную распространенность элементов с четным порядковым номером

А все ли атомы одинаково распространены?

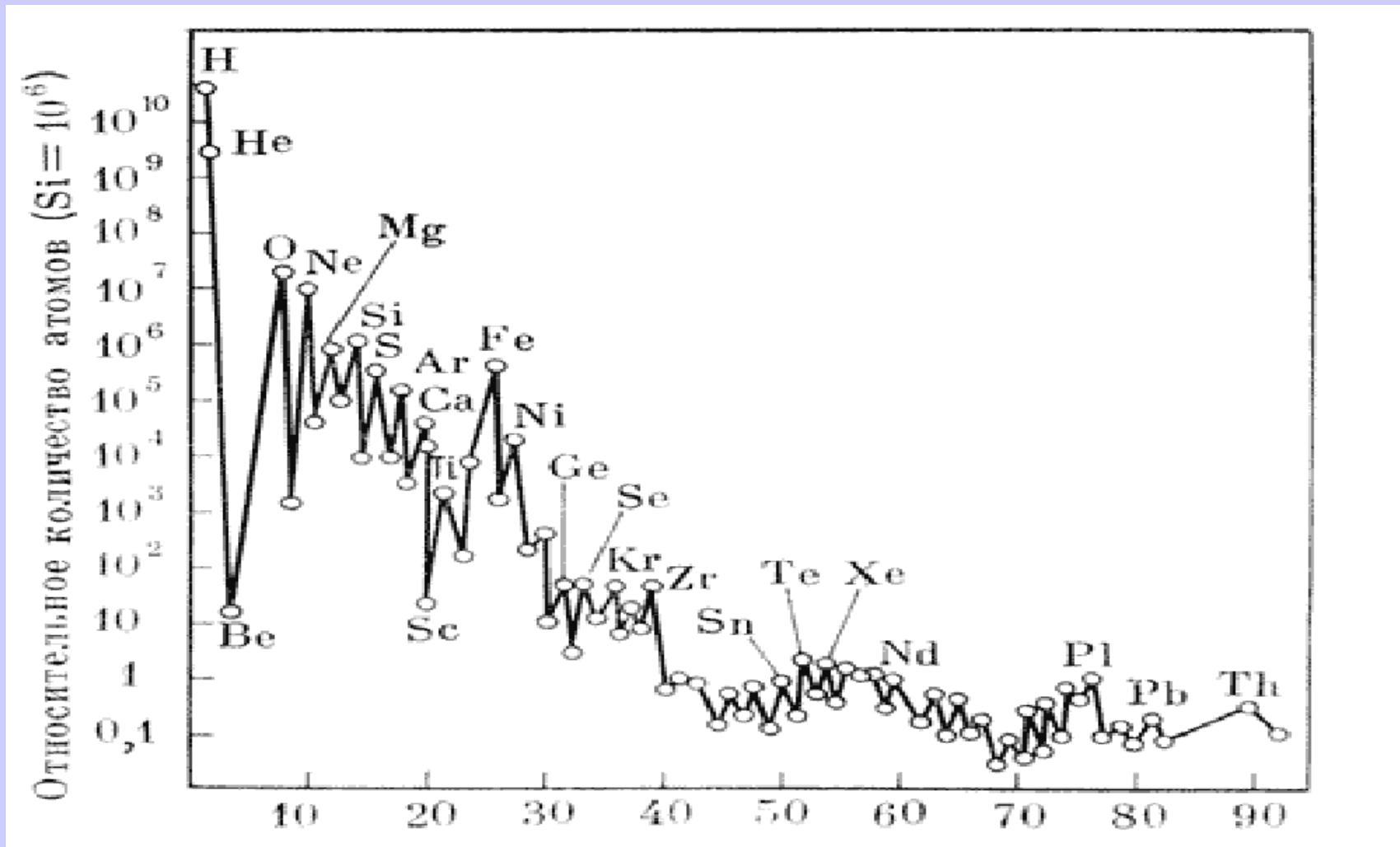
Нет конечно.



3) Есть аномальный провал на 3-4-5 номерах (Li-Be-B). Их низкое содержание объясняется тем, что эти нуклиды при звездных температурах легко вступают в различные ядерные реакции

Распространенность элементов в Космосе

В.М.Гольдшмидт в 1937 г. составил первую таблицу распространенности





Элементы на Земле имеют различную судьбу

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B											6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al											14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												



Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: 1 – атмосферные, 2 – литофильные, 3 – халькофильные, 4 – сидерофильные

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B										6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg	13 Al										14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												

1
 2
 3
 4

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: 1 – атмосферные, 2 – литофильные, 3 – халькофильные, 4 – сидерофильные

Принадлежность к группе зависит также от электроотрицательности.

Атмосферные элементы – инертные газы и азот (N_2 - прочнейшая молекула)

Сидерофильные элементы – тяготеют к ядру Земли

Халькофильные элементы – тяготеют к соединениям с серой

Литофильные элементы – тяготеют к соединениям с кислородом и накапливаются в верхней (шлаковой зоне Земли – литосфере)

Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

Важнейшим фактором, ограничивающим число минеральных видов, является **изоморфизм**, то есть способность атомов разных химических элементов замещать друг друга в одних и тех же позициях кристаллической структуры, что приводит к образованию твердых растворов.

Есть несколько химических элементов, которые вообще не образуют собственных минеральных фаз, а входят в кристаллические постройки более распространенных идеальных изоморфных партнеров. Таковы **рубидий**, постоянно замещающий калий в распространенных полевых шпатах и слюдах, **гафний**, полностью маскирующийся в минералах циркония, в которых он и был обнаружен, и **рений**, целиком находящийся в минералах молибдена, прежде всего в молибдените.

Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

Несколько других элементов образуют только очень редкие собственные минералы – это германий и галлий, спрятанные почти полностью в минералах кремния и алюминия соответственно, скандий, постоянный спутник магния, тантал и ниобий, замещающие титан во многих минералах. К этому перечню надо добавить еще группу платиноидов (шесть элементов), а также редкие земли и иттрий (пятнадцать элементов), образующие благодаря тесным изоморфным связям между собой почти исключительно общие кристаллические постройки. Наконец, сюда же относятся кадмий, индий и таллий, которые, как правило, входят в виде примесей в сульфидные минералы полиметаллических руд (сфалерит, галенит, халькопирит). Таким образом, почти треть всех стабильных элементов либо не дает собственных минералов, либо образует очень редкие минералы, встречающиеся в специфических условиях

Очевидна зависимость между числом минеральных видов и атомным весом элемента Но! Это не закон, а правило с большим числом исключений.

К примеру, **цезий**, гораздо менее распространенный, чем его аналог **рубидий**, тем не менее дает собственные минералы, из которых наиболее известен **поллуцит** $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$.

Подобна судьба и слишком мелкого Be^{2+} ($r = 0,31 \text{ \AA}$), который не находит себе изоморфных партнеров среди более распространенных элементов и образует собственные минералы (**берилл, фенакит**)

Очевидна зависимость между числом минеральных видов и атомным весом элемента Но! Это не закон, а правило с большим числом исключений.

Еще один показательный пример касается минералогии теллура. В отличие от более легкого аналога по группе – селена теллур слишком сильно отличается по размеру от своего потенциального изоморфного хозяина серы (S–Se, $\Delta r/r = 7\%$; S–Te, $\Delta r/r = 19\%$). Это не позволяет ему так же широко пользоваться гостеприимством сульфидных минералов, как селену, и в результате число минералов Te, примерно в 35 раз менее распространенного, чем Se, оказывается сравнимым или даже большим, чем минералов Se.

Наиболее характерные изоморфные «тройки» элементов. В скобках даны числа минералов.

Исходный элемент	Промежуточный «сосед»	Дальний «сосед»
Ca (867)	Sr (74)	Ba (142)
S (761)	Se (82)	Te (117)
Cl (220)	Br (12)	I (16)
Al (714)	In (7)	Tl (34)
Si (906)	Ge (16)	Sn (78)
Zn (193)	Cd (15)	Hg (68)

Исключения (лишь подтверждающие правило):

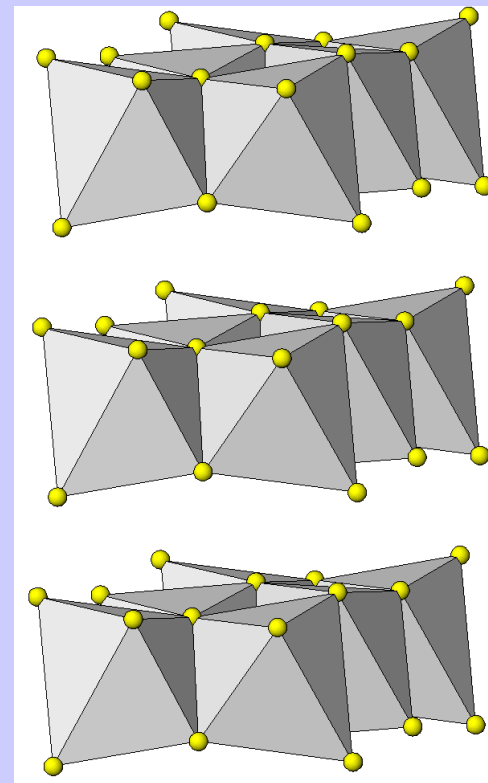
Богат на экзотику мир вулканов. Так, с вулканом Кудрявым (Итуруп) связано открытие единственного минерала Re *рениита* ReS_2 . Самостоятельная кристаллизация этого вещества и практически полное отделение его от молибденита требует исключительных условий – увеличения концентрации Re на **восемь!! порядков** и очень узкого интервала температур и давлений. Ref - Structure of rhenium disulfide Murray H.H. et al // Inorganic Chemistry (1994), 33, 4418-4420

Искаженная триклинная структура молибденита

$$a = 6.417\text{\AA}; \alpha = 121.1^\circ$$

$$b = 6.510\text{\AA}; \beta = 88.4^\circ$$

$$c = 6.461\text{\AA}; \gamma = 106.5^\circ$$



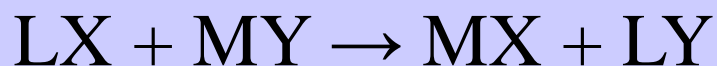
Таким образом, можно утверждать, что новые открытия минеральных видов, которые, несомненно, еще предстоит сделать пытливым испытателям природы,

не смогут

в корне изменить основы наших представлений о природе того естественного отбора, который столь резко отличает химию Земли и известного нам Космоса от препаративной и технологической химии.

Принцип минимума энергии – всегда можно написать обменную реакцию.

В химии давно известно следующее эмпирическое правило: *сильная кислота стремится образовать соединение с наиболее сильным основанием* (или, другими словами, сильная кислота вытесняет более слабую кислоту из ее соединений). То есть, при обменном взаимодействии двух кислот X и Y и двух оснований M и L в устойчивых продуктах реакции находятся соединение более сильной кислоты X и более сильного основания M и соединение более слабой кислоты Y и более слабого основания L:



Принцип минимума энергии – всегда можно написать обменную реакцию.

Изучение констант равновесия и скоростей обменных реакций позволило Пирсону (1963) разделить все основания и кислоты на три группы: жесткие (сильные), промежуточные и мягкие (слабые)

Классификация кислот и оснований по жесткости-мягкости (R – одновалентный радикал)

	Жесткие	Промежуточные	Мягкие
Кислоты	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^+ , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Ir^{3+} , Ce^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ge^{4+} , VO_2^{2+} , UO_2^{2+} , BF_3 , BCl_3 , CO_2 , NC^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ru^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , SO_2 , NO^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{4+} , Tl^{3+} , RS^+ , RSe^+ , RTe^+ , I^+ , Br^+ , H_3O^+ , I_2 , Br_2
Основания	H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3	N^{3-} , Cl^- , NO_2^- , SO_3^{2-}	R_2S , I^- , SCN^- , RS^- , $S_2O_3^{2-}$, Br^- , R_3P , R_3As , CN^- , CO , H^- , R^-

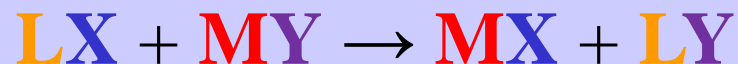
Для классификации нейтральных атомов по их жесткости (мягкости) как кислот и оснований могут быть даны следующие качественные определения:

- 1) мягкое основание представлено донорным атомом с высокой поляризуемостью (большого размера), и низкой s , например, Rb, Cs, Ba.
- 2) Жесткое основание донорный атом относительно низкой поляризуемости, высокой s , например, Ag, Au, Pb.
- 3) Мягкая кислота — акцепторный атом высокой поляризуемости и большого размера (примеры: Te, Bi),
- 4) жесткая кислота — акцепторный атом малого размера и низкой поляризуемости (примеры: O, F).

Пирсон предложил следующий эмпирический принцип:

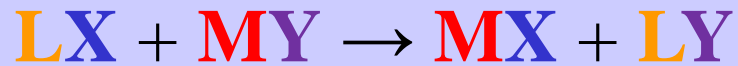
жесткие кислоты предпочитают соединяться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

Это означает, что в обменной реакции



если она сдвинута вправо, **М** — более жесткое основание, чем **Л**, а **Х** — более жесткая кислота, чем **У**. Этот принцип был назван Пирсоном *принципом жестких и мягких кислот и оснований*

(**принцип ЖМКО**).



С точки зрения термодинамики, смещение обменной реакции типа описывается ее константой равновесия K_p , которая определяется свободной энергией реакции

$$\Delta G_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_p}{RT}$$

Если реакция экзотермическая (теплота реакции отрицательна), то она смещается **слева направо** и **будет протекать самопроизвольно**. Однако, если в уравнении числитель невелик по своей величине (небольшая теплота реакции), либо большой знаменатель (высокие температуры), то можно ожидать смещение обменного равновесия в другую сторону

В 1948 г. *Соболев* исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций для различных сочетаний радиусов и зарядов ионов и сформулировал ряд правил.

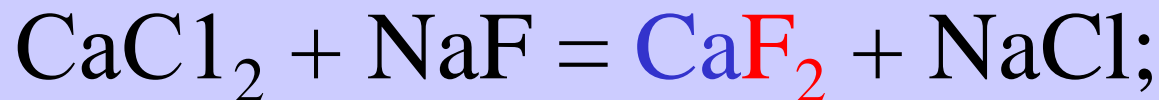
Правило №1 гласит, что в случае обменной реакции с участием разно-заряженных ионов в **стабильной паре соединений** оказывается соединение катиона и аниона **с более высокими зарядами**, например:



$$\Delta H = -18 \text{ ккал/моль}$$

В 1948 г. *Соболев* исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций для различных сочетаний радиусов и зарядов ионов и сформулировал ряд правил.

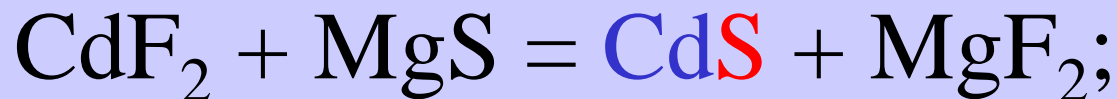
Правило №2 гласит, что в случае обменной реакции с участием разнозаряженных ионов в стабильной паре соединений оказывается соединение иона с более высоким зарядом и иона с меньшим радиусом, например:



$$\Delta H = -65 \text{ ккал/моль}$$

В 1948 г. *Соболев* исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций для различных сочетаний радиусов и зарядов ионов и сформулировал ряд правил.

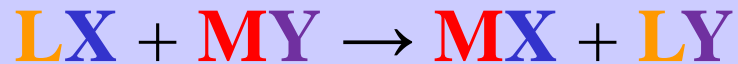
Если в реакции участвуют высокополяризуемые ионы, то правило №2 может быть нарушено и определяющим будет уже *правило №3*: при сильной поляризации устойчивой будет та пара, в которой **более поляризуемый анион** сочетается с **более поляризующим катионом**



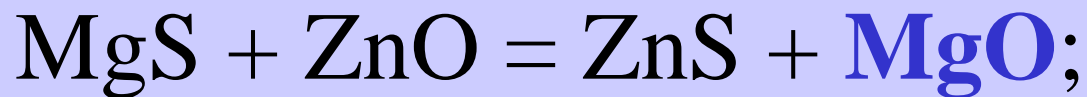
$$\Delta H = -70 \text{ ккал/моль}$$

Урусов (1975) добавил *4-ое правило*:

при равных или приблизительно равных размерах катионов M и L в реакции



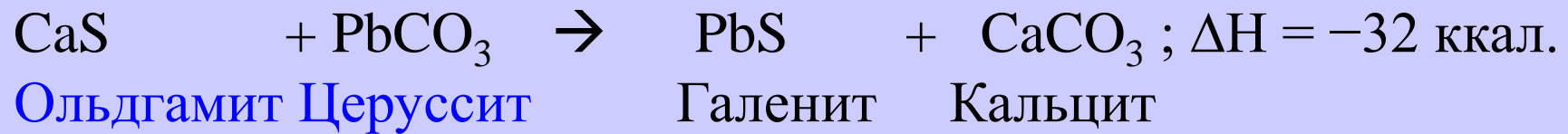
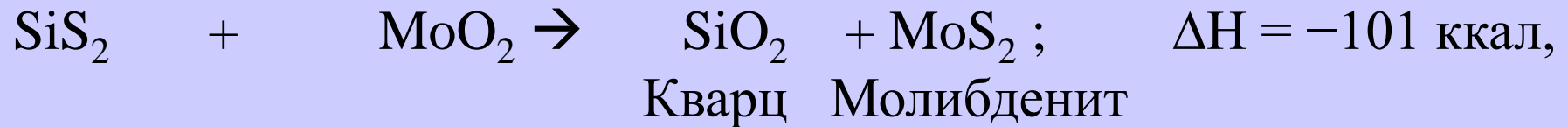
наиболее ионное соединение, как правило, образуемое меньшим по размерам анионом (например, F⁻ по сравнению с Br⁻; O²⁻ по сравнению с S²⁻) обладает одновременно и наименьшим межатомным расстоянием, что обуславливает действие обоих эффектов в одном направлении, например:



$$\Delta H = -25 \text{ ккал/моль}$$

1) Принцип ЖМКО

Смещение обменных равновесий, подчиняющихся кристаллохимическим и термодинамическим законам является тем механизмом, который оставляет в живых лишь самые устойчивые минеральные комплексы



В устойчивых парах здесь оказываются минералы весьма распространенных ассоциаций (кварц и молибденит, галенит и кальцит), тогда как противоположные им пары либо не встречаются в природе совсем, либо никогда не встречаются вместе (ольдгамит – минерал некоторых метеоритов, церуссит – минерал гидротермальных жил), ибо их реакция между собой привела бы к появлению более устойчивой пары