

Eesti õpilase teadustööde riiklik konkurss

Miks anorgaanilises keemias toimub just nii?

Autorid: Gleb Široki

Ivan Jakovlev

Juhandaja: Vladislav Ivaništšev

Tallinn, 2008

Sisukord

Sisukord.....	2
Jooniste nimekiri	3
1 Sissejuhatus	4
2 Kirjanduse ülevaade	6
3 Metoodika.....	7
3.1 Näidis Li_2O tekkimise entalpiamuudu arvutamine.....	9
4 Tulemused, analüüs ja järeldused.....	10
4.1 Liitium- ja magneesiumnitriidi tekkimine.....	10
4.1.1 Arvutuste tulemused.....	11
4.1.2 Analüüs.....	11
4.1.3 Järeldus	11
4.2 Binaarsete metalli ja hapniku ühendite tekkimine.....	12
4.2.1 Arvutuste tulemused ja analüüs.....	12
4.2.2 Järeldused	13
4.3 Täiendus	13
4.4 Nitraatite lagundamine	14
4.4.1 Arvutused	14
4.4.2 Arvutuste tulemused ja analüüs.....	16
4.4.3 Järeldus	19
5 Kokkuvõte	20
6 Kirjandus	21
7 Lühikokkuvõte.....	23
8 Abstract.....	24
9 Tänu	25

Jooniste nimekiri

Joonis 1. Võreenergia sõltuvust z_+, z_-, ν korrutisest ja raadiusest	8
Joonis 2. Võreenergia sõltuvus raadiusest erinevate ainete jaoks	8
Joonis 3. Leelis- ja leelismuldmetallide ionisatsiooni- ja atomisatsioonienergiad.....	10
Joonis 4. Leelismetallide nitriidide ja oksiidide tekkeentalpia muudete sõltuvus katiooni raadiusest	11
Joonis 5. Leelismetallide võreenergia sõltuvus katiooni raadiusest	12
Joonis 6. Leelismuldmetallide võreenergia sõltuvus katiooni raadiusest.....	13
Joonis 7. Nitriidi ja Asiidi tekkimise energia parameetrite sõltuvus katiooni raadiusest.....	14
Joonis 8. faktori f sõltuvus katiooni raadiusest.....	16
Joonis 9. Erinevate ühendite teoreetiline tekkimiseentalpia muut	16
Joonis 10. Erinevate ühendite teoreetiline tekkimiseentalpia muut	17
Joonis 11. Erinevate ühendite teoreetiline tekkimiseentalpia muut	18
Joonis 12. Entroonia liege mõju reaktsiooni ΔG väärtusele. Temp. ~ 500 K reaktsioon $3C$ on eelistatud. Tl^I nitraadile vastav temperatuur, millel hakkab moodustama metall, on 1000 K.....	18

1 Sissejuhatus

Sageli on õpikutes antud lihtsustatud selgitus mõnedele nähtustele [1], aga sageli selline selgitus üldse puudub [1]. Esimesel juhul võib tagajärg olla isegi halvem kui teisel, kuna õpetatakse faktilisi andmeid ja lõppude-lõppuks jääb vastamata üks küsimus: „Miks see on nii?“. See küsimus oli valitud töö pealkirjaks selle täpsustusega, et kirjutame reaktsioonide toimumisest ja nende kulgemise suunast.

Esialgne huvi tekkis pärast rahvusvahelise olümpiaadi treeningülesannetega tutvumist [2], milles vaadeldakse leelismetallide põlemisreaktsioone õhus¹. Imestusväärne on idee, et ka selliseid keerukaid nähtusi võib seletada lähtudes ainult ühest lihtsast mudelist, mis väljendub Kapustinski võrrandina. Seda ideed kasutame ka teiste protsesside seletamiseks. Uurimiseks valisime kolm reaktsioonitüüpi, ühe kergema, keskmise raskusega ja keerulise, mille kohta oli teada et:

- Ainult Li ja Mg reageerivad õhus lämmastikuga nende nitriidide tekkimisega (**reaktsioon 1A**) [3].
- Reageerimisel õhuhapnikuga tekib leelisemetallidest oksiid ainult liitiumist (**reaktsioon 2A**), naatriumist aga tekib peroksiid (**reaktsioon 2B**), kaaliumist, rubiidiumist ja tseesiumist –hüperoksiidid (**reaktsioon 2C**). Leelismuldmetallidest tekivad õhus oksiidid ainult Be, Mg, Ca ja Sr, baariumist aga tekib peroksiid [2, 4].
- Enamik nitraadi kuumutamise toimub seaduspärasusega [5, 6]:
 - Aktiivsemate metallide nitraadid (aktiivsuse reas kuni Mg) lagunevad hapnikuks ja nitrititeks. (**reaktsioon 1C**).
 - Vähemaktiivsete metallide nitraadid (aktiivsuse reas kuni Cu) lagunevad oksiidideks, hapnikuks ja lämmastikdioksiidiks (**reaktsioon 2C**).
 - Mitteaktiivsete metallide nitraadid lagunevad metallideks, hapnikuks ja lämmastikdioksiidiks (**reaktsioon 3C**).

Selliste nähtuste vaatlemine on väga huvitav protsess ning see aitab paremini aru saada nii õpematerjalist ja ka üldiselt keemiast, mõista vastastikust seost ainete struktuuri, moodustumise põhimõtte ja elementide omaduste vahel.

¹ Ülesannete lahendused ilmuvad juuni kuus. Tänapäeval on kättesadavad ainult ülesanded.

Probleem on selles, et nende protsesside detailset selgitust ei ole isegi välismaistes õpikutes. Seetõttu, kui õpilastele on isegi kättesaadav parim välismaine kirjandus, ei tähenda see, et seal on kõik vajalik informatsioon olemas nende nähtustest arusaamiseks.

Meie eesmärgiks on leida niisugune lihtne selgitus, mille abil on võimalik teha üldistusi ja ennustada anorgaaniliste ühendite omadusi nende kirjeldamise asemel. Selleks otsime esiteks põhjuse ja teeme järeldused ning vastame küsimusele: „Miks nimetatud reaktsioonid toimuvad just nii?”



2 Kirjanduse ülevaade

Enamikes kättesaadavates õpikute ja teatmeteoste peatükkides metallide oksiididest ja nitraatidest ei anta täielikku ja piisavat selgitust nähtustele [7, 8, 10, 11, 12, 13, 14]. Ei anta seda selgitust ka peatükkides termodünaamikast ja tahke keha struktuuridest. Parimate kaasaegsete õpikute sissejuhatavates peatükkides on andmed, mis põhinevad ainult oletustel ja üldistustel [15, 16, 18] ja ainult ühest raamatust anorgaanilise keemia seaduspärasustest leidsime ilmeka selgituse mõne arvutusega [18]. Seetõttu võib järeldada, et suuremas osas õpikutes on anorgaaniline keemia veel ainult kirjeldav teadus.

Tuleb rõhutada, et otsitav selgitus peab olema põhjendatud ja lihtne. Sellele kriteeriumile ei vasta selgitused metallide aktiivsuse põhjal [5, 6, 7] ja ka andmed ühendite püsivusest mõnel temperatuuril [12], sest esimene tähendab ainult ionisatsioonienergia kasutamist [19, 20], mis on ülelihtsus ning põhjustab erandeid [6], aga teine ei lase teha ennustamist.

Ajakirjas *Journal of Chemical Education* leidis 1969. a. artikkel [21], mis kirjeldab oksoanioonide soolade lagunemist. Näidatud lähenemisviis tundub keeruline. Võib-olla seetõttu ei leidnud ta kasutust õpikutes. Meie poolt on arendatud lihtsam lähenemisviis, aga tuleb tunnistada, et artikli [21] järeldused peaksid kehtima ka meie juhul. Mõned teised artiklid oli kasulikud idee arendamiseks ja teooriast arusaamiseks [22, 23].

Lisaks viitame ka ülesanded erinevatest olümpiaadidest [24], kuna nad ühest küljest on alati loomingu- ja huvitavad, samas teisest küljest on koostanud sellisel kujul, et õpetada uusi teadmisi ka siis, kui mõned punktid jäävad lahendamata, nagu ka [2].

3 Metoodika

Meie töös võrdleme nii faktilisi kui ka eksperimentaalseid andmeid teoreetilistega. Andmed nähtuste kohta on samad kõikides õpikutes [1, 6–17]. Eksperimentaalsed andmed on saadud kolmest allikast:

- Raadiused on saadud CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th ed. (CRC press 2005, <http://www.hbcpnetbase.com/>)
- Ionisatsioonienegiad <http://www.webelements.com>
- Termodünaamilised andmed kahest andmebaasist: NIST webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) ja „база данных Термические Константы Веществ” (<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>). Millest esimene on uudsem ja teine sisaldab rohkem väärtusi.

Teise termodünaamika seose põhjal võime eeldada, et reaktsioon toimub, kui tema Gibbsi energia (vabaenergia) muutus (ΔG) on minimaalne konkureerivate reaktsioonide hulgast, kus ΔG sõltub temperatuurist järgneval:

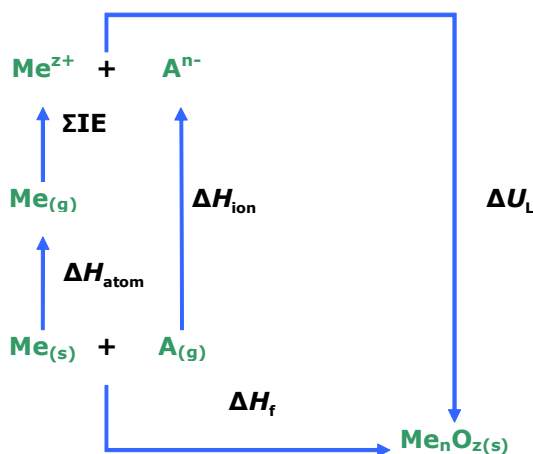
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (0.1)$$

kus ΔH – entaalpiamuut, T – temperatuur, ΔS – entroopiamuut. Liige $T\Delta S$ nimetakse entroopia liikmeks.

Kuna kooliprogrammis ei käsitleta entroopiat, teiseks lihtsustuseks võtame

$$\Delta G \approx \Delta H \quad (0.2)$$

Esimese termodünaamika seose põhjal võime arvutada ΔH (ΔH_f) väärtusi tsüklist, mida nimetakse Borni–Fajansi–Gaberri tsüklikliks:



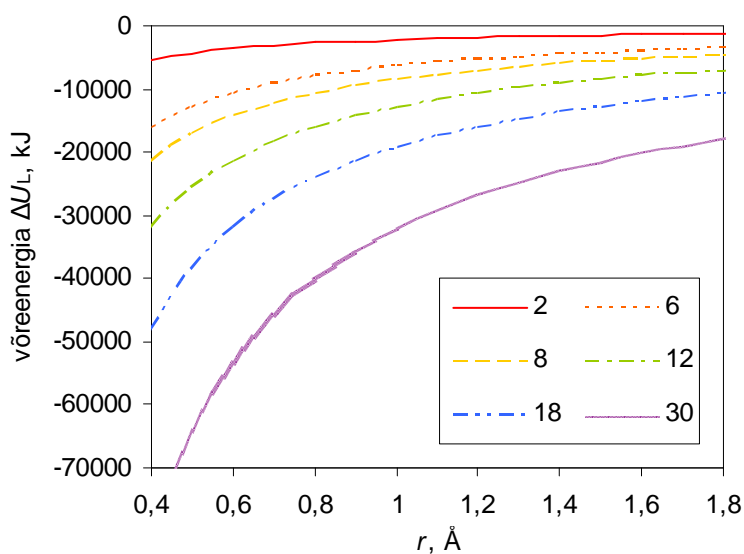
Selleks teeme veel ühe lihtsustuse. Oletame:

$$\Delta U_L \approx \Delta H_L \quad (0.3)$$

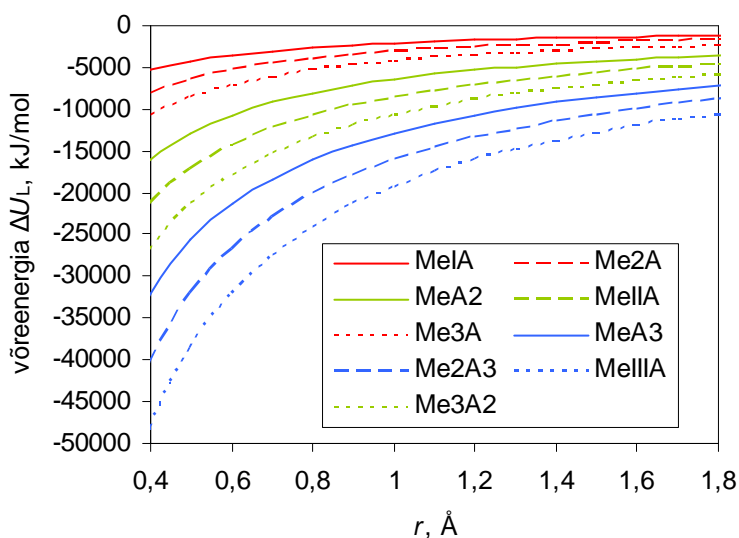
Ning ΔU_L , võreenergia leidmiseks kasutame Coulomb'i seadusel põhinevat Kapustinski võrrandit lihtsustatud kujul:

$$\Delta U_L = \frac{1070 z_+ z_- v}{r_+ + r_-} \quad (0.4)$$

kus ΔU_L dimensioonid on kJ/mol, kui raadiused $r_{+/-}$ on antud ühikutest Å, $z_{+/-}$ on katiooni ja aniooni laeng ja v – ionide arv brutovalemis.

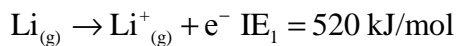


Joonis 1. Võreenergia sõltuvust $z_+ z_- v$ korrutisest ja raadiusest



Joonis 2. Võreenergia sõltuvus raadiusest erinevate ainete jaoks

3.1 Näidis Li_2O tekkimise entalpiamuudu arvutamine



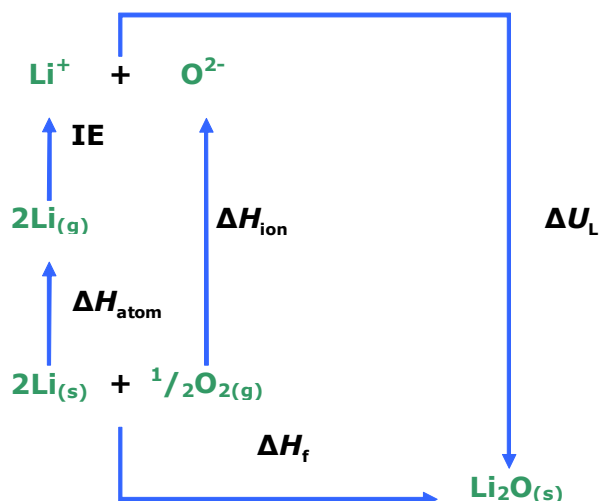
$$\Delta U_L = \frac{1070 \cdot 1 \cdot (-2) \cdot 3}{0,76 + 1,4} = -2972 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_L \approx \Delta H_L \approx -2972 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = \Delta U_L + \Delta H_{\text{ion}} + 2\text{IE}_1 + 2\Delta H_{\text{atom}}$$

$$\Delta H_f \approx -758 \text{ kJ/mol}$$

Kuna hapniku ja liitiumi standardsed tekkeentalpiad on kokkuleppeliselt 0, liitiumoksiidi moodustamise reaktsioonientalpia ΔH_r on võrdne -758 kJ/mol , mis on teoreetiline väärtus. Kuna $\Delta G \approx \Delta H$, $\Delta G_r \approx -758 \text{ kJ/mol}$. Erinevate ühendite võrdlemiseks arvutame entalpiamuudu ühe metalli aatomi või metalli laengu kohta. Antud juhul $\Delta H_r' = \Delta H_r/2 = -379 \text{ kJ/mol}$.



4 Tulemused, analüüs ja järeldused

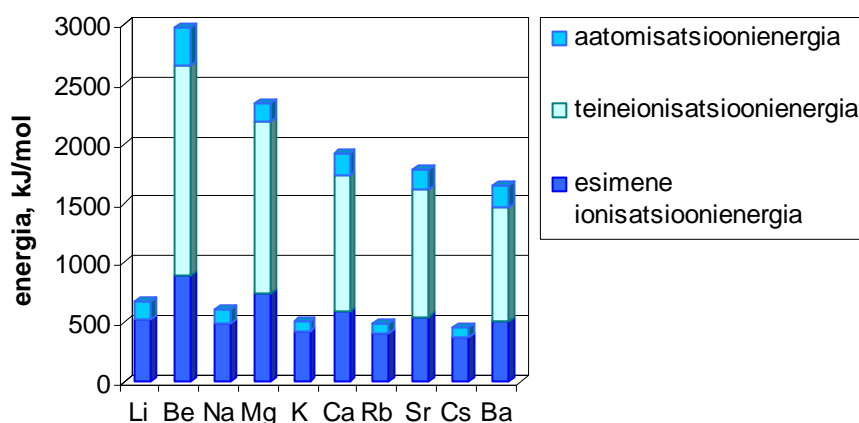
4.1 Liitium- ja magneesiumntriidi tekkimine

Võrdleme kõikide leelis- ja leelismuldmetallide võimalikke reaktsioone lämmastikuga. Kapustinski võrrandis on võimalik näha, et mida suurem on katioonide ja anioonide laengud ja mida väiksemad on nende raadiused, seda suurem on võreenergia.

$$\Delta U_L \propto \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-}$$

Lämmastiku aniooni N^{3-} tekkeentalpia ja raadius on kõikides ntriidide tekkimise reaktsioonides ühesugused, järelikult kõige suuremat rolli mängivad metalli aatomisatsiooni- ja ionisatsiooniennergia ning kristallvõre tekkimise energia, mis muutub koos metalli raadiuse ja laenguga (N^{3-} raadius on ligikaudu ühesugune kõikides ntriidides).

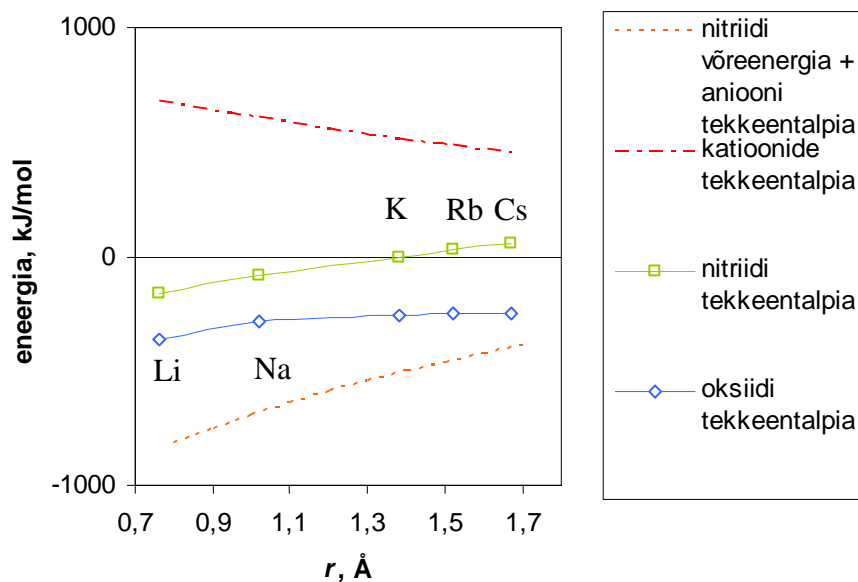
Esimeste põhigruppide metallide esimene (ja teine) ionisatsiooniennergia tavaliselt väheneb rühma ülaosast alumise osa suunas. Peakvantarvu suurenemisega nihkub valentse elektroni nurga- jaotusfunktsiooni maksimum tuumast eemale. Kindla tuuma efektiivlaengu jaoks on kergem elektron eemaldada orbitaalilt, mille keskmine kaugus tuumast on kõige suurem. Rühmast alla liikumisel suureneb välisorbitaali keskmine raadius ja tuuma efektiivlaeng. Üldiselt on raadius domineeriv faktor ja sellepärast suuremate elementide aatomeid, mille valentselektroni keskmine kaugus tuumast on suurem, on kergem ioniseerida. Eriti hästi on näha seda seaduspärasust leelis- ja leelismuldmetallide aatomite jaoks [18].



Joonis 3. Leelis- ja leelismuldmetallide ionisatsiooni- ja atomisatsioonienergiad

4.1.1 Arvutuste tulemused

Järgmisel joonisel on näidatud, kuidas sõltub nitriidide ja oksiidide arvutatud (teoreetiline) tekkeentalpia muut, mis on põhimõtteliselt katiooni ja aniooni² tekkeenergia ning nitriidi võreenergia summa, katiooni raadiusest:



Joonis 4. Leelismetallide nitriidide ja oksiidide tekkeentalpia muudete sõltuvus katiooni raadiusest

4.1.2 Analüüs

Katiooni ja aniooni tekkeenergia ning nitriidi võreenergia summa suureneb rühmas ülevalt alla. Liitiumil on reaktsioonientalpia muut kõige väiksem ning isegi, kui lisaks arvestada entroopia liiget ΔG arvutamiseks, on ΔG negatiivne, mis vastavalt teisele termodünaamika seadusele viitab sellele, et reaktsioon on spontaanne.

Kui me vaatleme erinevate metallide katioonide raadiuste väärtuseid, siis on võimalik märgata, et need on väga sarnased liitiumil ja magneesiumil, vastavalt 0,76 ja 0,72 Å (diagonaalne sarnasus). Lisaks sellele on nendel ligikaudu ühesugused atomisatsioonienegiad ning ka ionisatsioonienegiad aatomite Li ja Mg ühe lämmastikuiooni mooli kohta omab küllaltki lähedasi väärtusi. Seega Mg reageerib õhu komponentidega sarnaselt Li.

4.1.3 Järeldus

Normaalsetel tingimustel on ainult Mg_3N_2 ja Li_3N tekkeentalpia muutudel ja ka Gibbsi energia muutudel küllaltki negatiivsed väärtused selliste ainete piisavas koguses tekkimise jaoks (õhus

² N^{3-} iooni tekkeentalpia oli arvutatud kasutades $\Delta H_f(Li_3N)$ väärtust.

põlemise ajal). Teiste leelis-ja leelismuldmetallide tekkeentalpia muudud on suuremad, kuna nende võreenergia väheneb katiooni raadiuse kasvamisel (sellel juhul on võreenergia parameeter, mis mõjutab keemilisi omadusi ehk reaktsioonivõimelisust ja katiooni raadius on selle põhjus³).

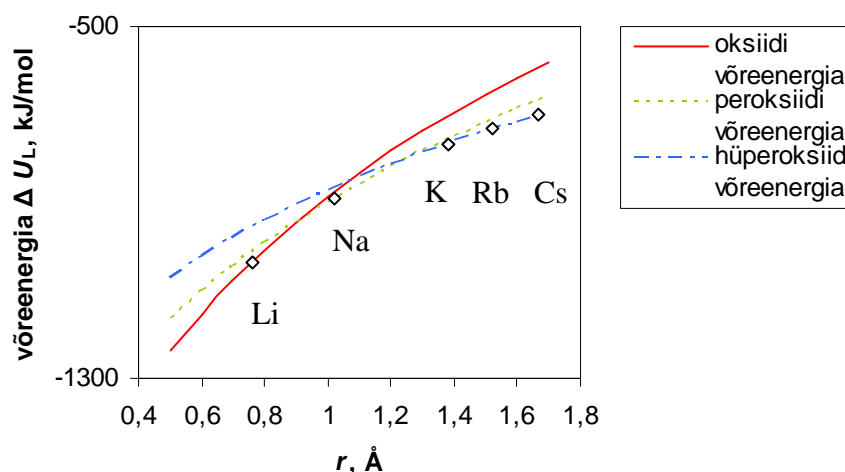
4.2 Binaarsete metalli ja hapniku ühendite tekkimine

Elementidest enamik moodustab hapnikuga okside, milles hapniku oksüdatsiooniaste on -2 . Esiteks imelise vastukäivusena paistab see fakt, et mõned leelismetallid – tugevad redutseerijad – põlevad õhus peroksiidi ja superoksiidi tekkimisega, mis on küllaltki tugevad oksüdeerijad [2].

Vabaioonide tekkimise entalpia kasvab teravalt reas superoksiid \rightarrow peroksiid \rightarrow oksiid. Kahe esimese puhul on kasulik O_2 MO diagrammi uurida, mille põhjal on võimalik järeldada, et π -mõju destabiliseerimine juhul, kui toimub ühe elektroni lisamine, viib σ -mõju stabiliseerimisele, kuid kahe elektroni lisamine viib summaarselt destabiliseerumisele. O^{2-} tekkimiseks (ka juhul, kui tekib N^{3-}) kordse sideme element–element lõhkumiseks on vajalik väga suurt energiat, mida on võimalik kompenseerida kristallvõre energiaga.

4.2.1 Arvutuste tulemused ja analüüs

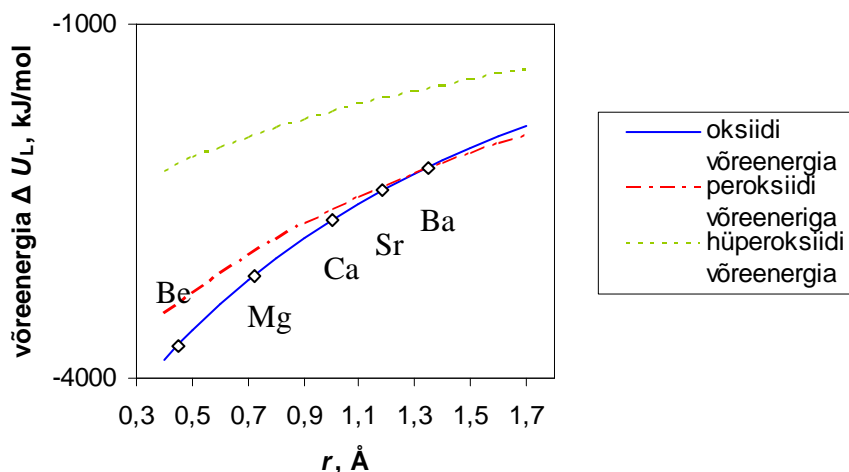
Järgmisel joonisel on näidatud, kuidas sõltub hapnikühendite arvutatud (teoreetiline) võreenergia katiooni raadiusest:



Joonis 5. Leelismetallide võreenergia sõltuvus katiooni raadiusest

³ Nüüd võime väita, et aktiivsus ei saa olla nii siin kui ka edaspidi selle põhjuseks, kuna ionisatsiooni energia, millele ta põhineb, ei ole antud juhul domineeriv parameeter.

Hõbe ja kuld, mis annavad ühelaengulisi katioone, võivad ka moodustada erinevaid ühendeid hapnikuga (peale oksiidi), aga nad ei reageeri hapnikuga nii aktiivselt, kui seda teevad leelismetallid. Teistes tingimustes moodustab hõbe näiteks peroksiidi $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}(\text{O}_2)_2$ (1,15 Å) [25], tallium ja vask hapnikuga passiveerivad oksiidikihi tekkemisega Tl_2O ja Cu_2O (vastavalt 0,77 ja 1,5 Å). Joonisega 5. kooskõlas tallium moodustab ka ühendi TlO_2 [26].



Joonis 6. Leelismuldmetallide võreenergia sõltuvus katiooni raadiusest

Diagrammi põhjal on võimalik teha järeldus, et ainult metallid raadiusega suuremad kui $\sim 1,25$ Å võivad moodustada peroksiide põlemisel õhus. Seda järeldust on võimalik üldistada kõikidele elementidele kahelaenguliste katioonidega. Kolmelaenguliste katioonide jaoks oksiidide tekkimine on veel kasulikum võrreldes peroksiididega, nendel on veel väiksemad raadiused.

4.2.2 Järeldused

Kasutades eelmist järeldust, võib vaadates ainult võreenergiad analüüsida metallide reaktsiooni-võimelisust. Joonis 5. ja Joonis 6. kirjeldavad eksperimentaalselt nähtusi: põlemisel õhus Li, Be, Mg, Ca, Sr moodustavad oksiidi, Na ning Ba – peroksiidi, K, Rb ja Cs – hüperoksiidi.

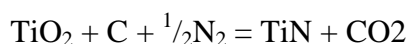
Hea kooskõla eksperimendiga kinnitab tehtud lihtsustuste õigsust ning ka eelmist järeldust, et võreenergia on oluline parameeter ionsete ühendite tekkimise energetikas.

4.3 Täiendus

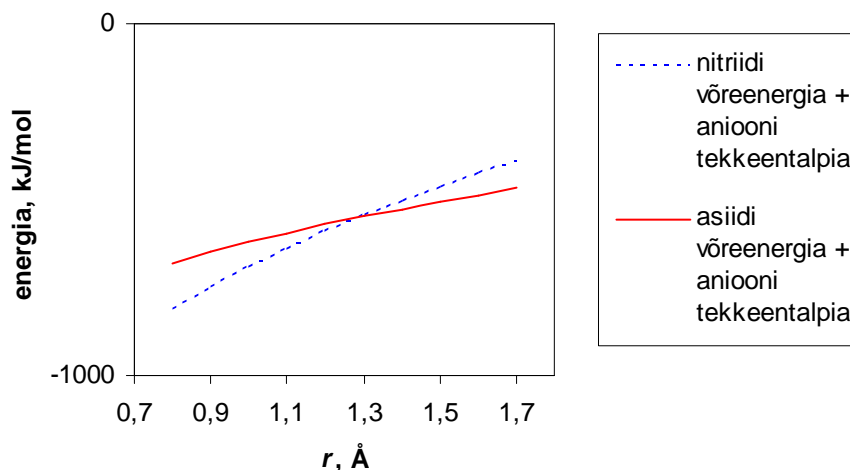
Ainult mõned metallid reageerivad aktiivselt õhus hapnikuga ja lämmastikuga. Enamik oksiidide tekib teistes reaktsioonides, näiteks:



ja



Nagu hapnik, lämmastik võib ka moodustada asiide (N^{3-}) (**reaktsioon 1B**). Kuid see ei toimu vahetult reaktsioonis lämmastiku ja metalli vahel.



Joonis 7. Nitriidi ja Asiidi tekkimise energia parameetrite sõltuvus katiooni raadiusest

Joonisest 7. järeldub, et suurema raadiusega kationide jaoks on asiidide moodustamine eelistatud võrreldes nitriidide moodustamisega.

4.4 Nitraatite lagundamine

4.4.1 Arvutused

Borni–Fajansi–Gaberi tsüklilist järeldub, et

$$\Delta H_L = -\Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_f$$

Sellest võrrandist on võimalik saada ΔH_f avaldis:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_L$$

ΔH_r arvutamiseks on vaja arvesse võtta z tähendust (vaata võrrandit). ΔH_r on võrdselt tahke keha ΔH_f erinevus, lähtekristallnitraadi ja saaduse. Metallite tekkejuhul, ΔH_r on lähedane metallinitraadi $-\Delta H_f$ väärtusele. Reaktsioonide jaoks on õige lihtsustamine:

$$\Delta H_r \approx \Delta H_{\text{ion}}^p + \Delta H_L^p - (\Delta H_{\text{ion}}^r + \Delta H_L^r)$$

p ja r indeksid tähendavad saadusainet ja reagenti.

Edasi lahutame ionisatsiooni- ja atomisatsioonienergia ja saame:

$$\Delta H_r \approx \Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}} + \Delta H_L^{\text{p}} - \Delta H_L^{\text{r}}$$

kus $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}}$ – anioonide tekkimise energiatega erinevus, mis on võrdne esimese reaktsiooni jaoks 189 z kJ/mol ja teise reaktsiooni jaoks 762 z kJ/mol, kolmanda reaktsiooni jaoks aga 310 z kJ/mol.

$$\Delta H_L^{\text{p}} - \Delta H_L^{\text{r}} \approx \text{const} \cdot \left(\frac{z_+ z_-^{\text{p}} v^{\text{p}}}{r_+ + r_-^{\text{p}}} - \frac{z_+ z_-^{\text{r}} v^{\text{r}}}{r_+ + r_-^{\text{r}}} \right)$$

Jagame nüüd väljendus ΔH_L^{r} -ks:

$$\frac{\Delta H_L^{\text{p}} - \Delta H_L^{\text{r}}}{\Delta H_L^{\text{r}}} = \left(\frac{\Delta H_L^{\text{p}}}{\Delta H_L^{\text{r}}} - 1 \right) \approx \frac{z_-^{\text{p}} v^{\text{p}}}{z_-^{\text{r}} v^{\text{r}}} \left(\frac{r_+ + r_-^{\text{r}}}{r_+ + r_-^{\text{p}}} \right) - 1$$

Märgime vahe $\Delta H_L^{\text{p}} - \Delta H_L^{\text{r}}$ kui $f(z, v, r) \cdot \Delta H_L^{\text{r}}$, kus f on võrdne -1 **3C reaktsiooni** jaoks, aga **3A** ja **3B** jaoks:

$$f(z, v, r) = \frac{z_-^{\text{p}} v^{\text{p}}}{z_-^{\text{r}} v^{\text{r}}} \left(\frac{r_+ + r_-^{\text{r}}}{r_+ + r_-^{\text{p}}} \right) - 1$$

Nüüd vaatleme kõiki kolme reaktsiooni. Üldisel juhul

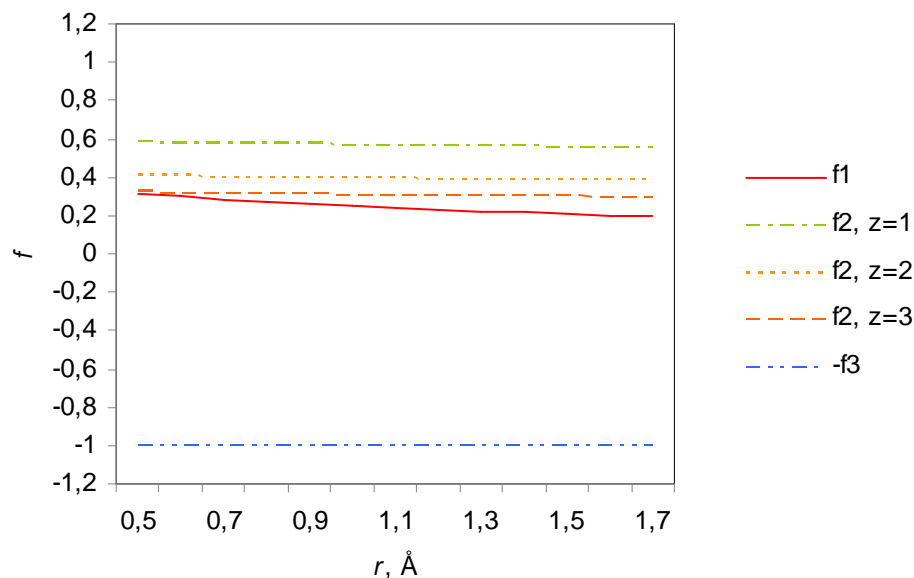
$$\Delta H_r \approx \Delta H_L^{\text{p}} - \Delta H_L^{\text{r}} \approx \Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}} - f(z, v, r) \cdot \Delta H_L^{\text{r}}$$

$$\Delta H_r \approx \Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}} - f(z, v, r) \cdot \Delta H_L^{\text{r}}$$

Esimeses lähenduses kolmest reaktsioonist ühe toimumise kriteeriumina oli valitud kõige väiksem ΔH_r väärtus. Me näeme, selle väärtus sõltub $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}}$ ja $f(z, v, r)$.

- **3A reaktsiooni** jaoks: $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}} = \Delta H_{\text{anion}}^{\text{p/r}} = 189 z_+$ ja $f(r) = \left(\frac{r_+ + r_-^{\text{r}}}{r_+ + r_-^{\text{p}}} \right) - 1$
- **3B reaktsiooni** jaoks: $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}} = \Delta H_{\text{anion}}^{\text{p/r}} = 762 z_+$ ja $f(z, v, r) = \frac{2v^{\text{p}}}{z_+ + 1} \left(\frac{r_+ + r_-^{\text{r}}}{r_+ + r_-^{\text{p}}} \right) - 1$
(kui $z_+ = 1, 2, 3$ siis liige $v^{\text{p}}/(z_+ + 1)$ on võrdne 3/2, 2/3 ja 5/4)
- **3C reaktsiooni** jaoks: $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}} = 310 z_+ - \Delta H_{\text{atom}}^{\text{r}} - \sum \text{IE}$ ja $f = -1$

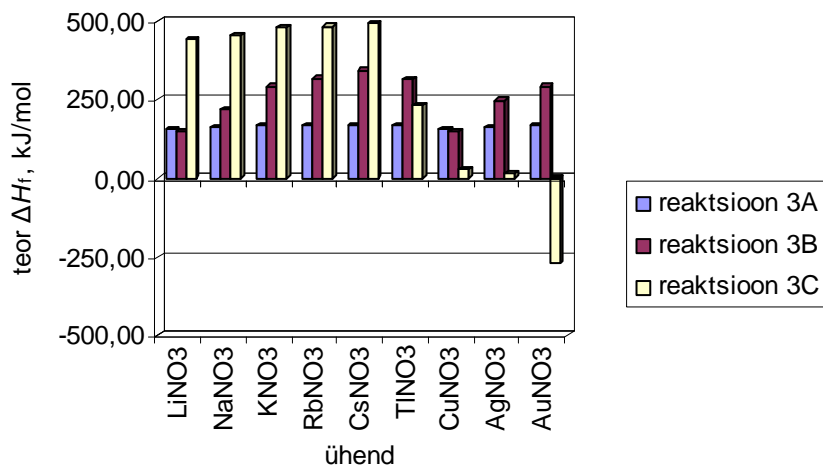
Joonisel 8. on toodud faktori $f(z, v, r)$ sõltuvus katiooni raadiusest.



Joonis 8. faktori f sõltuvus katiooni raadiusest

4.4.2 Arvutuste tulemused ja analüüs

4.4.2.1 Katioonid laenguga +1



Joonis 9. Erinevate ühendite teoreetiline tekkimiseentalpia muut

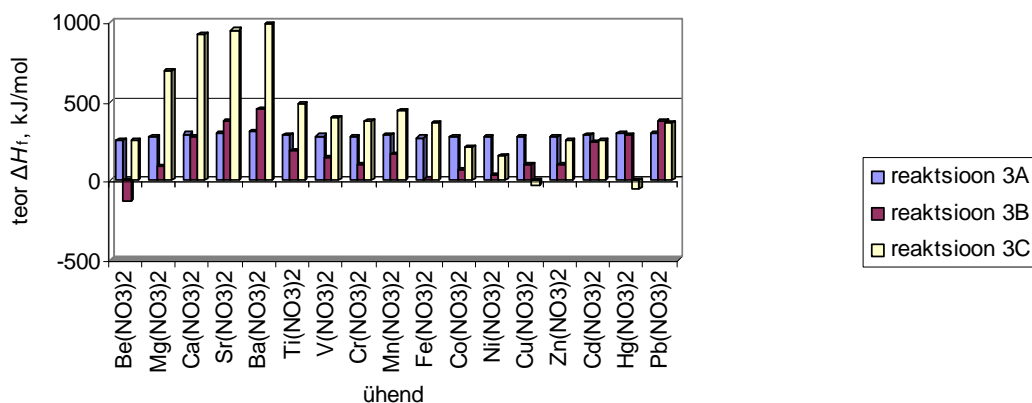
Kristallvõreenergia tähendus ühelaenguliste katioonide jaoks on väike ja see on keskmiselt -675 kJ/mol, samal ajal ionisatsiooniennergiad tugevasti erinevad IA ja IB rühma elementide (ja veel talliumi) jaoks, nad on keskmiselt 400 ja 800 kJ/mol. See on põhjus, miks Cu, Ag, Au, Tl tavaliselt lagunevad metallideks, O_2 -ks ja NO_2 -ks (**reaktsioon 3C**).

Reaktsiooni 3C jaoks f võrdub -1 , siis ionisatsioonienergia peab kompenseerima võreenergiat. Nüüd võrdleme ja leiame, et $-800 < -675 < -400$, see tähendab, et metalli tekkimisega võivad kõrgel temperatuuril laguneda Cu, Ag, Au ja Tl nitraadid.

Reaktsiooni 3A jaoks f võrdub $+0,2$ ja võre energia peab kompenseerima $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}}$. Võrdleme ja leiame, et $675 \cdot 0,2 < 189$, see tähendab, et lagunemine toimub temperatuuril kõrgem kui $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Katioonide ühe laenguga nitraadi lagundamine **3B reaktsioonil** ei toimu, sest nende enamuse jaoks võreenergia on ebapiisav, et kompenseerida $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}}$, mis on võrdne keskmiselt 762 kJ/mol – lähedane võreenergia on ainult liitiumil, see on -769 kJ/mol .

4.4.2.2 Katioonid laenguga +2

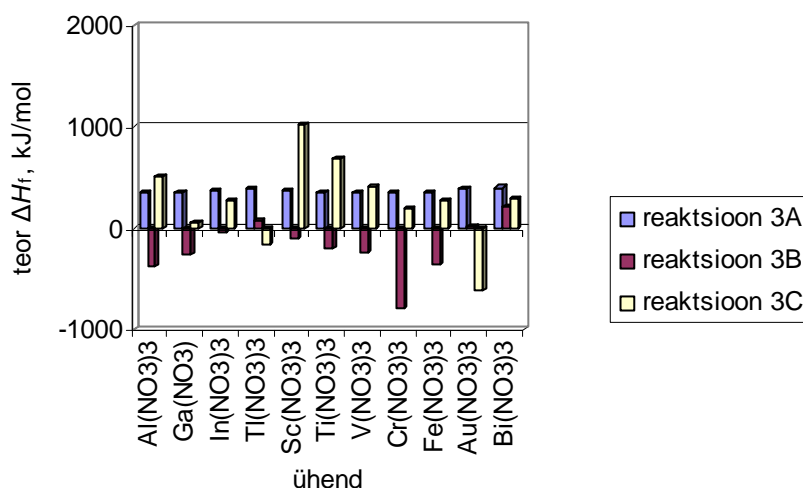


Joonis 10. Erinevate ühendite teoreetiline tekkimiseentalpia muut

Kahelaengulise katiooni jaoks võreenergia väärtus on keskmiselt -2250 kJ/mol . Seda energiat on piisavalt, et kompenseerida teise reaktsiooni $\Delta H_{\text{ion}}^{\text{p/r}}$. Sellepärast silmnähtavalt enamik kahelaenguliste neljanda perioodi d-elementide katioonidest laguneb oksiidide tekkimisega. Eranditeks on ainult mõned II A rühma metallide katioonid (Ca, Sr, Ba), sest nendel on küllaltki suured raadiused, aga nende kristallvõre keskmise energia väärtus on väiksem ja järelilikult $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ja $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ lagunevad peamiselt nitrititeks ja hapnikuks (**reaktsioon 3A**). Teisteks erandiks on metallid küllaltki suure ionisatsioonienergiaga, näiteks, Cd, Hg ja Pb, ka Cu kõrge-⁴mal temperatuuril mille nitraadid lagunevad metallideks (**reaktsioon 3C**).

⁴ Ainuke errand, mida saab selletada teise Cu oksiid moodustumisega Cu_2O . Liisaks, siin võib võtta arvesse ka arvutuse vea, mille piir on $\sim 100\text{ kJ/mol}$.

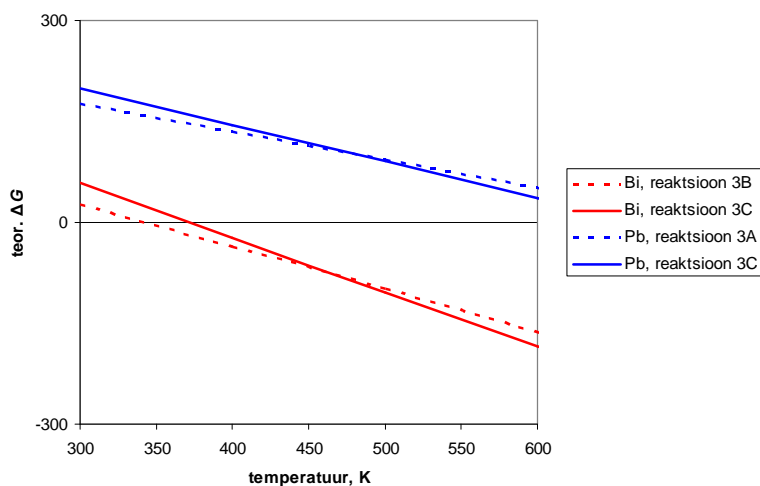
4.4.2.3 Katioonid laenguga +3



Joonis 11. Erinevate ühendite teoreetiline tekkimiseentalpia muut

Kolmelaengulistel katioonidel on väike raadius ja küllaltki suur laeng ja sellepärast kristallvõre energia nende jaoks on umbes -4681 kJ/mol. See on tunduvalt rohkem, kui energia, mis on vajalik $\Delta H_{\text{ion}}^{p/r}$ teise reaktsiooni kompenseerimiseks, sellepärast selliste metallide nitraadid lagunevad tavaliselt oksiidideks (**reaktsioon 3B**), ja **3C reaktsiooniga** lagunevad ainult mõned nendest, nad sisaldavad metalle kõrge ionisatsioonienenergiaga (Tl, Au, ka Bi kõrgemal temperatuuril).

4.4.2.4 Entroopia liikme arvestamine



Joonis 12. Entroopia liege mõju reaktsiooni ΔG väärtusele. Temp. ~ 500 K reaktsioon 3C on eelistatud. Tl^I nitraadile vastav temperatuur, millel hakkab moodustama metall, on 1000 K.

Mõnede tulemuste kohta korrektsete järelduste tegemiseks on vaja arvestada entroopia liiget. Näiteks, kõrgematel temperatuuridel lagunevad plii ja vismuti nitraadid kindlasti metallideks, kui arvestada entroopia liiget.

4.4.3 Järeldus

Erinevalt eelmistest reaktsioonidest, nitraadi lagunemisel mängib lisaks kristallvõreenergiale ka ionisatsioonienergia tähtsat rolli. Mõnikord tuleb arvesse võtta ka entroopia liiget, aga see ei tee olukorda palju keerulisemaks, kuna kõiki lisatud parameetrite väärtusi ja nende mõju võib hinnata ja ennustada. Samas on selge, et ainult kolme olulise parameetri mõju arvestamine võib meile anda kooskõla eksperimendiga, mida võib nüüd lühidalt kirjeldada järgmiste tuletatud reeglitega:

- Metallide nitraadid, mille katioonidel on väikesed raadiused, lagunevad oksiidide tekkimiseni. Sellised katioonid on kahe- ja kolmelaengulised.
- Metallide nitraadid, mille katioonidel on suured raadiused, lagunevad nitrititeks. Enamus nendest on ühelaengulised katioonid ja veel leelismuldmetallide viimaste perioodide katioonid (Ca, Sr, Ba).
- Kui metallil on suur ionisatsioonienergia, siis tema nitraat laguneb metalliks, sest elektronide lisandumisel tekib energia, mis võib kompenseerida nitraadi kristallvõre energiat ja teiste produktide tekkimise energiat.

5 Kokkuvõte

Hapniku ja lämmastikuga ühendite tekkimise ja metallide nitraatide lagundamise näidetega me demonstreerisime, et selliste seaduspärasuste peamiseks põhjuseks võivad olla metallide katioonide raadiused, sest nendest sõltub tekkiva kristallvõre energia ja ka ionisatsioonienergia. Silmnähtav on see, et selliste faktide eiramine viib paratamatult vigase tulemuseni ja katse nitraatide lagundamise seaduspärasusi ennustada ainult metallide aktiivsuse (ionisatsioonienergia) kasutamisega on väljavaatetu. Me võime olla kindlad, et kõik on õige ainult sel juhul, kui kasutatakse kõiki andmeid, sest isegi ühe fakti eiramine viib veani. Järeldus on see, kui mõistlikult hinnata kõiki põhjusi (raadiused ja ionisatsioonivõime) ja nendest tingitud parameetreid (võreenergia ja ionide tekkimise energia), võib ennustada, millises suunas ja mis reaktsioon toimub. Suure tõenäosusega tehtud ennustus vastab eksperimentaalsetele andmetele. Seetõttu võime arvata, et saab leida vastuse töö nimetuses püstitatud küsimusele.

Lisaks me demonstreerisime, et isegi silmatorkamatuid andmeid on võimalik analüüsida ja ka koolikeemia tasemel seletada, kuid vähese täiendamisega füüsika kursusest (Coulomb'i seadus). See on väga põnev ja õpetlik, neid järeldusi, leitud põhjusi on võimalik kasutada suure anorgaaniliste ühendite klassi omaduse seletamises, eriti sulfiidide, arseniidide (ülesanne hapniku ühenditest), sulfaatide, karbonaatide seletamises jne (nitraatide lagundamise analoogias).

Need teadmised ja informatsioon ainete aktiivsusest on väga oluline praktilise kasutamise jaoks. Näiteks, nitriidid on köitnud viimases aastakümnes paljude spetsialistide tähelepanu, sest mõnel metallide nitriididest tehtud materjalidel on unikaalsed pooljuhtide omadused, kõrge sulamistemperatuur, omapärased füüsikalised ja mehaanilised omadused (kõrge kõvadus, abrasiivne võime, rasksulavus, plastsus kõrgel temperatuuril jne). Nitraate kasutatakse kõrgetehnoloogiliste materjalide sünteesiks (mida kasutatakse näiteks kütuseelementides), peale selle saadakse nitraatidest väga puhtaid (> 99,99%) nitriite, metallide oksiide, hapnikku ja lämmastikdioksiidi. Praktiline kasu sellistest teadmistest on silmnähtav, ehk sellistest nähtustest arusaamine ja võime nende omadusi ja käitumist ennustada omab väga suurt pedagoogilist kasu. Me arvame, et hea haridus on asjade tuumast arusaamises ja võimes ennustada nende omadusi ja käitumist.

Võimalikud edasised uurimissuunad on mitmesuguste metallide karbonaatide ja sulfaatide püsivus. Võime ka uurida, kuidas muutub karbonaatide, sulfaatide ja nitraatide lagunemistemperatuur. Tohib ka teha eksperimentaalset tööd, et vaadata, kas teooria langeb kokku praktikaga või mitte. Võib ka proovida leida, kust võivad tulla ebatäpsused ja kuidas neid selgitama.

6 Kirjandus

1. Л. Тамм, Общая и неорганическая химия, Avita 2006.
2. IChO 40, Preparatory problems 2008, problem 23.
3. D. M. P. Mingos, Essential Trends in inorganic chemistry, Oxford univ. press 2005, p. 207.
4. Л. Тамм, Общая и неорганическая химия, 2ая часть, Avita 2006, с. 62.
5. Л. Тамм, Общая и неорганическая химия, 2ая часть, Avita 2006, с. 120.
6. С. Т. Жуков, Химия 10–11 класс, Москва 2002, 18 глава.
7. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, Химия 1973, т.1 с. 418.
8. Н. Л. Глинка, Общая химия, Интеграл-пресс 2005, с. 429.
9. Н. С. Ахметов, Общая и неорганическая химия, Высшая школа 1981, с 470–493.
10. Н. Е. Кузменко, В. Е. Еремин, В. А. Попов, Начала Химии, Экзамен 2000, с. 348.
11. Г. Рэми, Курс неорганической химии, Издат. Ин. Лит. 1963, том 1 с.647.
12. C. Chambers, A. K. Holliday, Modern inorganic chemistry, Butterworth 1975, p. 243.
13. Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter 1985, lk. 604.
14. Cotton & Wilkinson, Advanced inorganic chemistry, John Wiley and Sons 1988, 5th ed., p. 2093.
15. D. F. Shiver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford univ. press 1994, p. 146–180.
16. Хаускрофт К., Констэбл Э., Современный курс общей химии, Мир 2002 ja C. Housecroft and G. Sharpe, Inorganic Chemistry 3e (3rd Edition), Pearson 2007.
17. А. А. Дроздов, Зломанов В. П., Мазо Г. Н., Спиридонов Ф.М., Неорганическая химия, Академия 2004, том 1.
18. D. M. P. Mingos, Essential Trends in inorganic chemistry, Oxford univ. press 2005, p. 68–70.
19. J. Barrett, Inorganic Chemistry in Aqueous Solution, the Royal Society of Chemistry 2003.

20. Michael Laing, A Graphical Presentation of the Born–Haber Cycle for Estimating the Electrode Potentials of Metals, *Journal of Chemical Education*, Vol. 80 No. 9 September 2003, p. 1057–1061.
21. Kurt H. Stern, The Effect of Cations on the Thermal Decomposition of Salts with Oxyanions, *Journal of Chemical Education*, Vol. 46 No. 10 October 1969, p. 645–649.
22. H. Donald B. Jenkins, David Tudela, New Methods To Estimate Lattice Energies, *Journal of Chemical Education*, Vol. 80 No. 12 December 2003, p. 1482–1487.
23. Jack B. Holbrook, Ralph Sabry-Grant, Barry C. Smith, and Thakor V. Tandel, Lattice Enthalpies of Ionic Halides, Hydrides, Oxides, and Sulfides, *Journal of Chemical Education*, Vol. 67 No. 4 April 1990, p. 304–307.
24. IChO 33, Preparatory problems 2001, problem 1, 3, 4 ja IChO 29, Theoretical examination, 1997, problems 4, 7 ning teised.
25. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Edition, Oxford: Butterworth-Heinemann 1997, p. 1181.
26. http://en.wikipedia.org/wiki/Thallium_oxide

7 Lühikokkuvõte

Selles töös me proovisime leida ja leidsime aruka selgituse kolmele sarnasele keemilise reaktsiooni tüübile anorgaanilise keemia koolikursusest: metallide ühendite tekkimine lämmastikuga (1) ja hapnikuga (2) ja ka metallide nitraatide lagundamine (3). Esialgne küsimus sisaldub pealkirjas: «miks anorgaanilises keemias toimub just nii?» Tol ajal, mil me vastasime sellele küsimusele, leidsime selgitust seaduspärasustele antud reaktsioonide toimumises. Me toetusime termodünaamika seadustele ja Kapustinski võrrandile (see baseerub Coulomb'i seadusel). Fakt, et ainult Li ja Mg põlemisel õhus tekivad nitriid ja oksiid kõikidest esimese ja teise põhigruppide elementidest, on ka selline seaduspärasus. Leiti juurdepääs nende ja ka teiste seaduspärasuste selgitustele ja seda juurdepääsu me võime kasutada ka selleks, et seletada paljusid teisi protsesse.

Sel kombel me võime järeldada, et põhjus seaduspärasuste tekkeks oli leitud – see on raadiuste muutmise, reaktsiooni entroopiateguri, ionide tekkimise ning kristallvõre energiategade sõltuvuste kogum, mis annab vastuse sellele küsimusele, mis oli sõnastatud pealkirjas. Me ka näitasime, et õpikutes toodud selgitused on tavaliselt väga lihtsustatud ning seetõttu ei abista iseseisva mõtlemise arengul.

8 Abstract

In this paper we have tried to find a rational explanation for the following three types of reactions from the school course of inorganic chemistry: formation of oxygen (1) and nitrogen (2) compounds with metals and decomposition of metal nitrates (3). The initial question becomes evident from the title: “why does it happen in inorganic chemistry exactly in this way?” While answering this question, we tried to explain the well-known trends of inorganic chemistry reactions, basing on the thermodynamic laws and using the Kapustinskii equation, which is based on the Coulomb’s law. For instance, these trends include the fact that from all the elements of the first and second main groups only Li and Mg form nitride and oxide when burnt in air. An approach for explanation of this and other trends was successfully found; it can also be used for the explanations of many other processes. Consequently, it can be concluded that the reason was found – a set of radius and ionization energy change dependence (1), lattice energy (2) and entropy term of the reaction (3), which serves as an answer to a question stated in the title. Moreover, we have showed that the explanations given in the books are too much simplified and therefore do not encourage the development of individual thinking.

9 Tänu

Avaldame suurt tänulikkust meie juhendajale Vladislav Ivaništševile, kes oli meie vaimustajaks ja kellela selle töö kirjutamine oleks võimatu. Avaldame tänu Eliko Tõldseppile ja Pelageja Ozerovale, kes aitasid meile selle töö kirjutamisega ja tõlkimisega. Tänu ka meie vanematele, kelle toetuseta me saanud hakkama.