

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

СТРОЕНИЕ И СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

В. М. Камышов
Е. Г. Мирошникова
В. П. Татауров



ЛАНЬ

E.LANBOOK.COM

**В. М. КАМЫШОВ,
Е. Г. МИРОШНИКОВА,
В. П. ТАТАУРОВ**

СТРОЕНИЕ И СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •
2021

УДК 544.1
ББК 22.36я723

К 18 Камышов В. М. Строение и состояния вещества : учебное пособие для СПО / В. М. Камышов, Е. Г. Мирошникова, В. П. Та-тауров. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 236 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-6453-1

Настоящее учебное пособие разработано сотрудниками кафедры физики и химии Уральского государственного экономического университета (УрГЭУ) и представляет последовательное и многостороннее изложение одной из важнейших составляющих химических наук — раздела о строении вещества. На основе квантово-механического подхода рассматриваются вопросы строения вещества — от микроскопических состояний (атомы, молекулы) до макроскопического (газы и конденсированные фазы). Строение атомов изложено на уровне электронных оболочек и не касается вопросов строения атомного ядра.

Учебное пособие адресовано студентам образовательных учреждений среднего профессионального образования, обучающимся по профессиональным направлениям подготовки: «Науки о земле», «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнологии», «Технологии материалов», «Клиническая медицина», «Фармация» и другим естественно-научным и техническим направлениям подготовки, где предусмотрено изучение химических дисциплин.

УДК 544.1
ББК 22.36я723

Рецензенты:

И. Е. АНИМИЦА — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета;

Н. А. КОЧЕТОВА — кандидат химических наук, доцент, ученый секретарь кафедры неорганической химии химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета;

Г. В. ХАРИНА — кандидат химических наук, доцент кафедры МСП и МПО Российского государственного профессионально-педагогического университета.

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2021
© Коллектив авторов, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

Содержание

Предисловие	5
Глава 1. Строение атомов	6
§ 1. Вступление в тему (исторический очерк)	6
§ 2. Квантовая (волновая) механика и модель строения атома водорода	12
2.1. Основные постулаты квантовой механики. Уравнение Шрёдингера	12
2.2. Квантовые числа электронов	20
2.3. Модель атома водорода	27
§ 3. Энергетические уровни электронов в многоэлектронных атомах	31
§ 4. Периодическая система Д. И. Менделеева и характеристика элементов	41
4.1. Радиусы атомов и ионов	41
4.2. Энергия ионизации	42
4.3. Сродство атомов к электрону	45
4.4. Электроотрицательность	47
Вопросы для самоконтроля	49
Глава 2. Химическая связь и строение молекул	51
§ 1. Многоатомные частицы	51
§ 2. Квантовая химия. Два метода интерпретации химической связи	54
2.1. Уравнение Шрёдингера для молекул	54
2.2. Волновая функция Гейтлера — Лондона для молекулы H_2 ...	59
2.3. Метод валентных связей. Ковалентная связь	62
2.3.1. Резонанс	64
2.3.2. Перекрывание атомных орбиталей	66
2.3.3. Валентность по обменному механизму образования ковалентной связи	72
2.3.4. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи	75
2.3.5. Гибридные атомные орбитали	78
2.3.6. Пространственная структура молекул	83
2.3.7. Полярность химической связи и молекул	92
2.4. Метод молекулярных орбиталей	96
2.4.1. Ограниченность метода ВС	96
2.4.2. Основные идеи метода молекулярных орбиталей	97
2.4.3. Молекулярный ион H_2^+ в методе МО ЛКАО	100

2.4.4. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали	103
2.4.5. Энергетические уровни МО	107
2.4.6. Электронные конфигурации молекул	112
2.5. Ионная связь	115
2.6. Металлическая связь	120
2.7. Межмолекулярное взаимодействие	122
2.7.1. Силы Ван-дер-Ваальса	122
2.7.2. Водородная связь	128
Вопросы для самоконтроля	134
Глава 3. Агрегатные состояния вещества	136
§ 1. Введение	136
§ 2. Газовое состояние	138
2.1. Газовые законы	138
2.2. Свойство фазового перехода "газовое состояние — жидкое состояние"	142
2.3. Уравнения состояния	146
2.4. Молекулярный перенос в газах	149
2.5. Кинетическая теория газов	152
§ 3. Жидкое состояние вещества	157
3.1. Особенности структуры	157
3.2. Молекулярно-кинетическая характеристика жидкого состояния	162
3.3. Свойства жидкостей	163
3.3.1. Плотность и молярный (молярный) объем	163
3.3.2. Поляризация	164
3.3.3. Вязкость	167
3.3.4. Диффузия	168
3.4. Жидкие кристаллы	168
§ 4. Твердое состояние	173
4.1. Кристаллическая решетка	174
4.2. Классификация кристаллов по типу связи	178
4.3. Электронная структура твердых тел	188
4.3.1. Электрическая проводимость	188
4.3.2. Зонная теория	191
4.3.3. Неметаллические твердые тела	195
4.3.4. Полупроводники	197
4.4. Атомные дефекты и дислокации	200
4.5. Диффузия и ионная проводимость	206
4.6. Аморфное состояние. Стекла и полимеры	208
§ 5. Пограничные состояния вещества	216
5.1. Сосуществование состояний. Правило фаз	216
5.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	219
5.3. Свойства пограничных слоев	223
5.3.1. Поверхностное натяжение	223
5.3.2. Адсорбция	225
5.3.3. Смачивание	227
Вопросы для самоконтроля	230
Библиографический список	232

Предисловие

Для нехимических направлений подготовки в вузах (в основном технологических), где химия является профилирующим предметом, обычно выбирают для обучения блок базовых предметов, включающих неорганическую, органическую, физическую и аналитическую химию. Строение вещества — одна из фундаментальных составляющих физической химии, в той или иной мере необходимая при изучении других химических дисциплин и их применении для решения практических задач.

С учетом последовательности изучения предметов химии (неорганическая химия начинает цикл) вопросы строения атомов и химической связи достаются этому курсу, а на долю физической химии в лучшем случае остаются вопросы агрегатного состояния вещества (см., например, учебник Р. А. Хмельницкого «Физическая и коллоидная химия»). Таким образом, целостное представление о строении вещества разрывается или остается неполным.

Правды ради следует отметить, что компактное изложение вопросов строения вещества в нашей учебной литературе можно найти в учебниках и пособиях по общей химии, но в основном в довольно беглой и сжатой форме. Сказанное побудило авторов написать углубленное учебное пособие по строению вещества, охватывающего все основные вопросы этого раздела химической науки.

Авторы глубоко признательны М. Ю. Ворониной за помощь при подготовке рукописи к изданию.

Глава 1

Строение атомов

§ 1

Вступление в тему (исторический очерк)

Одним из основных понятий химии и других естественных наук является *атом*. По современным представлениям атом (от *греч.* неделимый) — это наименьшая частица элемента, способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем его свойств. Атом представляет собой электронейтральную микросистему, состоящую из положительно заряженного ядра и соответствующего числа электронов.

Основоположниками атомистического учения были древнегреческие философы Левкипп и его ученик Демокрит. Они предложили идею о дискретном строении материи и ввели термин «атом» как *наименьшую и далее неделимую* частицу вещества. Появившись в Древней Греции в V в. до н. э., понятие «атом» длительное время не получало широкого признания, а в науке господствовало учение Аристотеля об основных началах природы, за которые были приняты абстрактные принципы — холод, тепло, влажность, сухость. Взгляды Аристотеля породили средневековую алхимию.

Научный этап в развитии химии начинается в XVIII в. работами М. В. Ломоносова. В своих трудах он придерживался атомистических представлений. В одной из первых работ «Элементы математической химии» М. В. Ломоносов так определяет понятие атома и молекулы: «Элемент есть часть тела, не состоящая из каких-либо других меньших тел; корпускула есть собрание элементов в одну небольшую массу». Под «элементом» Ломоносов понимал атом, а «корпускулами» называл молекулы. Он различал однородные корпускулы, состоящие из атомов одного элемента, и разнородные, составленные из атомов различных элементов.

Идеи М. В. Ломоносова о строении вещества не были поняты современниками. Для этого не хватало прежде всего экспериментальных данных. Они появились в самом начале XIX в. после утверждения в хи-

мии количественных методов исследования, введенных Ломоносовым. В это же время понятие атома как наименьшей неделимой частицы вещества было возрождено в науке английским ученым Дж. Дальтоном.

К концу XIX в. основными категориями, на которых базировалась физика, были понятия «частица» и «волна». Каждому из этих терминов соответствовал определенный математический формализм. Любое сложное явление сводилось и математически описывалось на основе этих элементарных понятий.

Частица — сосредоточение вещества в некоторой части пространства. Она характеризуется координатой (x, y, z) и импульсом (p) . Законы движения определяются уравнениями классической механики:

$$p = mv; \quad E_{\text{кин}} = \frac{mv^2}{2}, \quad (1.1)$$

где m — масса частицы; v — скорость ее движения.

Волна, в отличие от частицы, описывает некоторый распределенный в пространстве и зависящий от времени периодический процесс, характеристиками которого являются длина волны (λ) , скорость ее распространения (v) и частота (ν) :

$$\lambda = \frac{v}{\nu}. \quad (1.2)$$

К таким процессам относили, например, звук, свет, тепловое излучение.

К началу XX в. сложилось уверенное представление об областях применения понятий «частица» и «волна». Различные тела (электрон, молекула, планета) описывались на основе представлений о частице; свет, звук, тепло — на основе понятия волны. Выбор между отнесением явления к частице или волне делали прежде всего на основе наличия или отсутствия у них дифракции и интерференции.

Открытия в области физики на рубеже XIX и XX веков показали, что атом имеет сложное строение и не является наименьшей частицей материи. Свидетельством тому стали исследования В. Рентгена (рентгеновское излучение), А. Беккереля (радиоактивное излучение), Дж. Томсона, открывшего в 1897 г. первую элементарную частицу — электрон. Опыты Э. Резерфорда привели к обнаружению α -, β -, γ -излучения, которые представляли собой потоки соответственно ядер атомов гелия, электронов и электромагнитное излучение с очень короткой длиной волны.

Еще в 1881 г. немецкий физик Г. Гельмгольц высказал предположение о существовании частицы, которая является носителем электричест-

ва. Английский физик Д. Стоней в 1890 г. назвал эту частицу *электроном* (греч. янтарь). Хотя ученые и приняли гипотезу об электронной частице — носителе электричества, до работ Томсона не было никаких доказательств ее существования. Томсон определил отношение заряда электрона к его массе. В дальнейшем было найдено, что электрон имеет массу покоя, равную $9,109 \cdot 10^{-31}$ кг, или $5,48610^{-4}$ а. е. м. (атомных единиц массы), а элементарный отрицательный заряд составляет $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. В химии и физике заряд электрона принят в качестве единицы зарядов элементарных частиц и ядер.

В 1904 г. Дж. Томсон предложил первую модель атома, согласно которой положительный заряд в виде сферы равномерно заполняет весь объем атома, а отрицательный, представленный электронами, вкраплен в эту положительно заряженную сферу. Все полученные к тому времени экспериментальные данные модель объяснить не могла, как и ответить на вопрос: как вообще может существовать такая система электрических зарядов?

В 1911 г. Э. Резерфорд предложил планетарную модель атома. Ответ на вопрос о том, как ведут себя заряженные частицы в атоме и как они там расположены, был получен после опытов Резерфорда по рассеянию α -частиц тонкими пленками металлов. Оказалось, что большинство α -частиц проходят через фольгу ($4 \cdot 10^{-5}$ см) прямолинейно или с небольшими отклонениями и лишь одна из 20 тысяч α -частиц возвращается назад в сторону источника излучения. Поскольку α -частицы имеют положительный заряд, то экспериментальные результаты можно объяснить, предположив, что положительный заряд атома сосредоточен лишь в малом объеме в центре атома, т. е. в ядре. Это обстоятельство и приводит к наблюдавшимся отклонениям в траектории движения α -частиц. Вокруг ядра вращаются электроны по своим орбитам; их количество компенсирует заряд ядра. Ядра имеют диаметры порядка 10^{-15} – 10^{-14} м, а атомы — 10^{-10} м. Эта модель довольно хорошо объясняла накопившийся экспериментальный материал, но вместе с тем имела существенные недостатки.

1. В соответствии с уравнениями классической электродинамики заряженная частица, движущаяся ускоренно (а электрон в атоме движется с центростремительным ускорением), излучает энергию. При этом потеря энергии должна приводить к уменьшению радиуса орбиты электрона и падению на ядро за короткий промежуток времени (10^{-11} с).

2. Непрерывное изменение траектории электрона должно способствовать и непрерывному изменению частоты излучения, и, следовательно, непрерывному спектру испускания (излучения).

Спектры испускания получают, нагревая вещество до очень высокой температуры и разлагая излучения с помощью спектроскопа. В большинстве случаев излучение характеризуется несколькими длинами волн. При разложении излучения на монохроматические компоненты получают

спектр излучения, в котором отдельные его составляющие выражаются спектральными линиями с определенной длиной волны λ .

На рис. 1.1 показаны области длин волн электромагнитного спектра в широком диапазоне λ . Спектры, получающиеся в газах или парах, называются *атомными спектрами*.

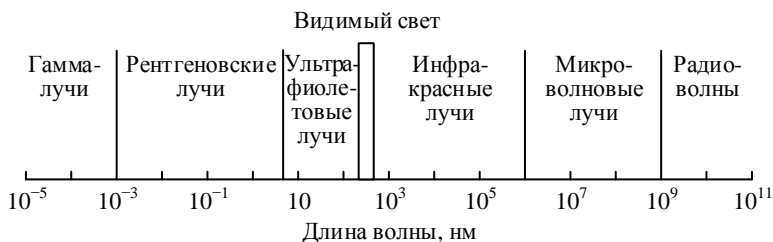


Рис. 1.1. Спектр электромагнитного излучения

На рис. 1.2 приведен атомный спектр одной из серий (серия Бальмера) атома водорода. Очевидно, что атомный спектр имеет *дискретный* характер, а не сплошной (непрерывный). Такие спектры называются линейчатыми. Они характеризуют определенный энергетический уровень электрона в атоме.



Рис. 1.2. Спектр излучения атома водорода (серия Бальмера)

Теория атома датского ученого Нильса Бора, предложенная им в 1913 г., явилась развитием модели Э. Резерфорда и основывалась на применении квантовой теории к описанию атомной структуры. Представления о квантах (порциях) энергии были введены в физику немецким ученым Максом Планком в 1900 г. Н. Бор не отбрасывал предположения о планетарном строении атома, а для описания параметров движения электронов в атоме использовал законы классической механики. Для простоты Бор рассмотрел атом водорода — простейшую систему, состоящую из ядра и вращающегося вокруг него по круговой орбите одного электрона. Теория Бора основывалась на следующих постулатах (допущениях).

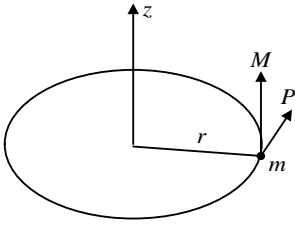


Рис. 1.3. Вращение материальной точки с массой m по окружности радиуса r вокруг оси z : r — радиус-вектор точки; p — импульс; M — момент импульса

1. Электрон может вращаться вокруг ядра только по орбитам с определенными значениями радиуса (дозволенным орбитам), при этом он не излучает и не поглощает энергии.

2. При переходе с одной орбиты на другую электрон поглощает или испускает квант энергии.

Из первого постулата следует, что для электрона возможны только те орбиты с радиусом r , для которых момент импульса M может принимать значения, являющиеся целыми кратными $h/2\pi$ (а именно $nh/2\pi$), т. е. (рис. 1.3):

$$M = pr = mvr = mwr^2 = \frac{nh}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (1.3)$$

где m — масса электрона; v , w — линейная и угловая скорости соответственно; h — постоянная Планка, равная $6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж/с; p — импульс. Число n , введенное для того, чтобы отразить дискретность момента импульса, называют главным квантовым числом.

Используя приведенные выше соображения, Н. Бор получил уравнения соответственно для радиуса (r) и энергии (E) электрона на его разных орбитах вокруг ядра:

$$r = \frac{n^2 h^2}{Z 4 \pi^2 \mu e^2} = n^2 \frac{a_0}{Z}; \quad (1.4)$$

$$E = -Z^2 \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2} = -Z^2 \frac{R}{n^2}, \quad (1.5)$$

где Z — заряд ядра, а. е. м. ($Z = 1$ для водорода); h — постоянная Планка; e — заряд электрона; μ — приведенная масса, мало отличающаяся от массы электрона (m). Множитель a_0 , который представляет собой радиус наиболее стабильной орбиты ($n = 1$) атома водорода, называют боровским радиусом. Величина R называется постоянной Ридберга. Как видно, она является произведением других констант и равна $109\,737,303 \text{ см}^{-1}$.

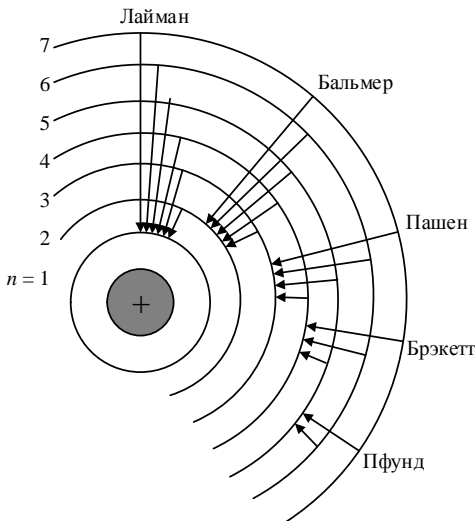
В атоме водорода электрон имеет минимальную энергию на первой орбите. Такое состояние электрона называется основным, или невозбужденным. Если этому электрону сообщить достаточную энергию (например, путем нагревания), то он может перейти на другую орбиту с большим

радиусом в зависимости от сообщенной энергии. Такое состояние называется возбужденным, оно является неустойчивым, и электрон через короткое время переходит на орбиту с меньшей энергией, возвращаясь в конечном итоге в основное состояние. При этих переходах происходит испускание энергии в виде электромагнитного излучения. Последнее фиксируется спектро스코пом в виде линий атомного спектра.

В соответствии с квантовой теорией Планка частота излучения связана с энергией следующим уравнением:

$$E = h\nu, \text{ или } E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1.6)$$

где c — скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с.



Частота излучения ν зависит от разности между энергиями уровней (ΔE). В зависимости от длины волны λ , излучение может относиться к рентгеновской, ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областям спектра. На рис. 1.4 показаны переходы электрона в возбужденном атоме водорода, которые вызывают излучение в различных областях спектра. Они группируются в серии, названные по фамилии открывших их исследователей. Серия Бальмера относится к видимой части спектра.

Рис. 1.4. Электронные переходы в атоме водорода, соответствующие разным сериям

Т а б л и ц а 1 . 1

**Длины волн λ спектральных линий в серии Бальмера
(видимая область), нм**

Экспериментальные	Расчетные
656,466	656,470
486,271	486,280
434,171	434,170
410,291	410,293
397,120	397,123

Используя уравнения (1.4) и (1.5), Н. Бор рассчитал спектр излучения атома водорода. Расчеты оказались прекрасно согласованы с результатами, полученными экспериментально (табл. 1.1).

§ 2

Квантовая (волновая) механика и модель строения атома водорода

2.1. Основные постулаты квантовой механики.

Уравнение Шрёдингера

Теория Бора не является универсальной. С ее позиций нельзя описать поведение атома водорода в магнитном поле. Не удастся также объяснить образование молекулы водорода. Возникают непреодолимые трудности принципиального характера при описании многоэлектронных атомов. Боровская теория в химии не используется.

Указанные трудности были преодолены при описании строения атома с позиций более широкой теории — квантовой механики, рассматривающей поведение частиц в микромире. Законы, которые описывают явления, происходящие в микромире, существенно отличаются от законов, описывающих поведение макротел. Квантовое число n , которое было искусственно введено в теории Бора, оказывается с точки зрения квантовой теории неизбежным следствием более общих законов.

Квантовая (волновая) механика была создана работами Л. де Бройля, М. Планка, В. Гейзенберга, Э. Шрёдингера и других выдающихся ученых. Это теория движения микрочастиц, включающая в себя классическую механику как частный случай. Квантовая механика, являющаяся теорией строения и свойств атомов, молекул, обобщила законы движения ценой почти полного отказа от привычных классических представлений.

Вся квантовая механика строится на нескольких основных положениях, которые не вытекают из какой-либо строгой теории и не имеют логических доказательств, а отражают огромный экспериментальный материал, сконцентрированный в определенной математической форме, и научную интуицию творцов этой науки.

Основными принципами квантовой механики являются дуализм (двойственность) частиц и принцип неопределенности.

Двойственная природа микромира была впервые установлена для света. С одной стороны, для него характерны такие явления, как интерференция и дифракция, которые могут быть объяснены только с позиций его волновой природы. С другой стороны, явление фотоэффекта, открытое А. Г. Столетовым, с позиций этой теории описать невозможно. Это можно

сделать, предположив для света корпускулярную (от *лат.* частица) природу. В 1905 г. Альберт Эйнштейн высказал мысль, согласно которой свет испускается в виде частиц, названных фотонами или квантами.

Из корпускулярной природы света следовало, что фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при движении он приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы А. Эйнштейн предложил уравнение эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2. \quad (1.7)$$

Объединяя уравнения (1.6) и (1.7), получим (для света):

$$m = \frac{h}{\lambda c}; \quad p = mc = \frac{h}{\lambda},$$

или
$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.8)$$

где p — импульс фотона.

Заметим, что взаимопревращения массы и энергии происходят, например, при ядерных реакциях и превращениях элементарных частиц. В химических реакциях как масса, так и энергия практически не изменяются.

Таким образом, уравнение (1.8) связывает волновые (λ) и корпускулярные (p) свойства микрочастиц на уровне фотонов.

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль выдвинул блестящую гипотезу о волновых свойствах материи. Он предположил, что *любая* материальная частица обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами (дуализм частиц), т. е. частица массы m , движущаяся со скоростью v , должна испускать волну. Эти волны были названы фазовыми волнами, или волнами де Бройля. Длина их волны равна

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.9)$$

По уравнению де Бройля найдем λ электрона при его скорости $6 \cdot 10^6$ м/с (скорость электрона, ускоренного разностью потенциалов 100 В):

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 6 \cdot 10^6} = 0,12 \text{ нм.}$$

Таковы, например, значения расстояния между ионами в кристаллах.

Л. де Бройль, исходя из представления о двойственной природе микромира, предположил, что электрон имеет определенную длину волны λ , которая укладывается на окружности орбиты целое число раз, т. е.

$$2\pi r = n\lambda. \quad (1.10)$$

Из уравнения (1.10) следует, что разрешенными для электронов будут только те орбиты, которые способны вместить целое число длин волн. Это важно по той причине, что волны могут интерферировать между собой. Если длина волны кратна длине орбиты, то волны будут усиливаться; если это условие не выполняется, то амплитуда волны будет уменьшаться до нуля.

Предположение де Бройля в 1927 г. получило экспериментальное подтверждение. Американские физики К. Дэвисон и Л. Джермер наблюдали дифракцию электронов на кристаллах хлорида натрия. Это указывало на волновые свойства электрона.

Уравнение де Бройля (1.9) применимо и к частицам с большей массой, чем у электрона, но волны, связанные с макроскопическими телами, невозможно наблюдать, так как их длины гораздо меньше расстояний между штрихами любой дифракционной решетки.

В волновых свойствах электрона заложен первый из двух основных принципов квантовой механики. Вторым является принцип неопределенности Гейзенберга, сформулированный ученым в 1927 г.:

$$\Delta p \Delta x > \frac{h}{2\pi}, \text{ или } \Delta p \Delta x \sim h, \quad (1.11)$$

где Δx — отрезок, в пределах которого может находиться микрочастица; Δp — разность между предельными значениями возможных для нее при этом импульсов.

Принцип неопределенности делает невозможным одновременное измерение положения частицы и ее импульса. Чем точнее определяется положение частицы, тем неопределеннее становится импульс, и наоборот.

$$\begin{aligned} \Delta x &\sim \frac{h}{\Delta p} & \Delta p &\sim \frac{h}{\Delta x} \\ \Delta p \rightarrow 0, \Delta x &\rightarrow \infty & \Delta x \rightarrow 0, \Delta p &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (1.12)$$

Принцип неопределенности является одним из проявлений корпускулярно-волнового дуализма излучения и вещества. Проведем численные

оценки точности определения скорости Δv для электрона и классической частицы на основании принципа неопределенности.

Допустим, что положение свободного электрона Δx определено оптическим методом с точностью до 10^{-6} м. Чему равна неопределенность в его скорости Δv ? Насколько точно будет известно положение электрона через 1 с? Из уравнения (1.11) с учетом $p = mv$:

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{9,110 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-6}} = 7 \cdot 10^2 \text{ м/с.}$$

Спустя 1 с после излучения электрон может оказаться где угодно в пределах 700 м.

Допустим теперь, что положение шара массой 1 кг определено с точностью до $\Delta x = 10^{-5}$ м. Тогда точность определения его скорости будет

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{1 \cdot 10^{-6}} = 6,626 \cdot 10^{-29} \text{ м/с.}$$

Эта точность превышает реально допускаемые оценки скоростей классических частиц. Как видно из примера, ни импульс, ни координату относительно больших объектов, описанием которых занималась классическая механика, нельзя измерить с такой точностью, при которой проявляются ограничения принципа неопределенности. Иными словами, практически достижимая точность измерения импульса и координаты обычных объектов настолько малы, что здесь бессмысленно говорить об ограничениях, накладываемых соотношениями Гейзенберга. Вместе с тем соотношения Гейзенберга имеют огромное значение при описании движения электрона внутри атомов, так как для $\Delta x \sim 10^{-10}$ м и $\Delta v \sim 10^6$ м/с $\Delta x \Delta p \sim 10^{-10} \cdot 10^6 \cdot 10^{-31} = 10^{-35}$, что по порядку величины близко к \hbar .

Таким образом, в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга нельзя точно установить место нахождения микрочастицы. Лучшее, что можно сделать в этом случае — это указать вероятность, с которой частица будет находиться в области пространства: $v = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$.

Соотношения неопределенности (1.11) являются одними из фундаментальных следствий постулатов квантовой механики, определяя пределы применения классической механики. Эти постулаты можно сформулировать следующим образом (напомним, что они не вытекают из какой-либо строгой теории и не имеют логических доказательств).

Постулат I. Любое состояние микроскопической системы полностью описывается некоторой функцией $\psi(g_1, g_2, \dots, g_i)$ от координат всех

образующих систему частиц и времени, называемой функцией состояния системы, или *волновой функцией*. Значению ψ соответствует амплитуда трехмерного волнового процесса.

Обобщенная координата g является совокупностью пространственных координат (в декартовой системе координат это x, y, z). В случае двух частиц в системе функция ψ формально описывает колебательный процесс в шестимерном пространстве, а в случае трех частиц — в девятимерном. Очевидно, что колебания в многомерном пространстве (более трех измерений) теряют физический смысл обычного колебательного процесса, поэтому толкование функции ψ представляет заметные трудности.

В настоящее время общепринято толкование, предложенное Максом Борном. Физический смысл величины ψ заключается в том, что она связана с вероятностью (w) нахождения электрона в данной точке. Точная форма этой связи очень проста:

$$w = \psi(x, y, z)\psi^*(x, y, z), \quad (1.13)$$

где ψ^* — функция, комплексно сопряженная с ψ .

Вероятность нахождения электрона в какой-либо точке, очевидно, не может быть мнимой (ψ^*), следовательно, $\psi^* = \psi$, и уравнение (1.13) принимает вид

$$w = \psi^2. \quad (1.14)$$

Функция состояния системы ψ должна удовлетворять условиям:

- 1) однозначности, конечности и непрерывности во всем пространстве переменных;
- 2) квадратичной интегрируемости по всему пространству (или условию нормировки):

$$\int \psi \cdot \psi^* dv = \int |\psi|^2 dv = 1. \quad (1.15)$$

где dv — элемент объема.

Условие нормировки отражает тот факт, что вероятность найти частицу во всем пространстве равна единице (достоверное событие). В то же время квадрат волновой функции $|\psi|^2$ характеризует вероятность нахождения электрона в данном месте пространства dv и называется плотностью вероятности ρ (вероятность, отнесенная к единице объема). Эта плотность, как и любые другие поддающиеся описанию свойства частицы, может быть вычислена из волновой функции $\psi(x, y, z)$, которая однозначно определяет состояние частицы. Между плотностью вероятности и волновой функцией существует простое соотношение:

$$\rho(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2, \quad (1.16)$$

где $|\psi(x, y, z)|$ — модуль волновой функции.

Постулат II. Каждой динамической переменной (координата, импульс, энергия и т. д.) ставится в соответствие линейный самосопряженный оператор. Все функциональные отношения между величинами классической механики заменяются отношениями между операторами.

Оператор L есть закон, по которому одной функции f ставится в соответствие другая функция g . Оператор L определяет, какое действие должно быть произведено над функцией f , чтобы перевести ее в функцию g :

$$Lf = g. \quad (1.17)$$

В 1926 г. указанные выше постулаты австрийский физик Эрвин Шрёдингер сконцентрировал в уравнении, которое получило его имя. Это фундаментальное уравнение является *основным уравнением квантовой механики*.

Различают так называемое временное уравнение Шрёдингера, решением которого является функция $\psi(x, y, z, t)$, и стационарное уравнение, решения которого $\psi(x, y, z)$ не зависят от времени t . Для исследования систем, энергия которых не изменяется во времени, применяют стационарное уравнение, которое будет использовано в дальнейшем.

Стационарное (или координатное) уравнение Шрёдингера для одной частицы имеет вид

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (1.18)$$

где ∇ (набла) — оператор Лапласа; m — масса частицы; h — постоянная Планка; U — потенциальная энергия.

В декартовых координатах

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.19)$$

Как видно, уравнение (1.19) является дифференциальным уравнением, содержащим вторые производные от координат.

Уравнение Шрёдингера решают, задавая массу частиц m и поле U . Искомыми являются функция ψ и энергия E . Обе величины могут быть определены из одного уравнения, так как задаются также краевые (гра-

нические) условия. Например, волновая функция ψ должна обращаться в нуль на границах атома, так как выйти за эти границы электрон не может. К функции ψ предъявляются требования конечности, непрерывности и однозначности.

Решения уравнения (1.18), удовлетворяющие этим требованиям, а также граничным условиям, называют собственными функциями уравнения (1.18). Этим собственным функциям отвечает дискретный ряд значений полной энергии E_1, E_2, E_3, \dots , которые называются собственными значениями уравнения Шрёдингера (спектр энергии).

В определенных случаях (например, в возбужденном состоянии атома) одному значению энергии E системы (частицы) может отвечать несколько состояний, описываемых разными волновыми функциями, например ψ_{i1} и ψ_{i2} или $\psi_{i1}, \psi_{i2}, \psi_{i3}$ и т. п. Такие состояния называются вырожденными соответственно дважды или трижды.

Уравнение Шрёдингера решается с точностью до произвольного множителя, т. е. если ему удовлетворяет функция ψ_i , то ему также удовлетворяет и функция $a\psi_i$, где a — любое число. Для однозначности решения исходят из физической сущности ψ -функции. Вероятность найти частицу во всем пространстве задачи выражается равенством (1.15).

Квантовая механика считает не имеющими смысла понятия о траектории частиц, ее координатах и скорости в тот или иной момент времени. Можно говорить лишь о вероятности пребывания электрона на некотором расстоянии от ядра. В квантовой механике широко используется понятие «электронного» (зарядового) облака. Можно условно принять заряд электрона в атоме «размазанным» в его объеме в соответствии с вероятностью нахождения электрона в различных участках атома. Поверхность, охватывающая ядро атома, за пределами которой вероятность пребывания электрона исчезающе мала, называется *граничной поверхностью* электронного облака. Граничная поверхность охватывает около 98% заряда электрона и передает форму электронного облака и его размеры (рис. 1.5).

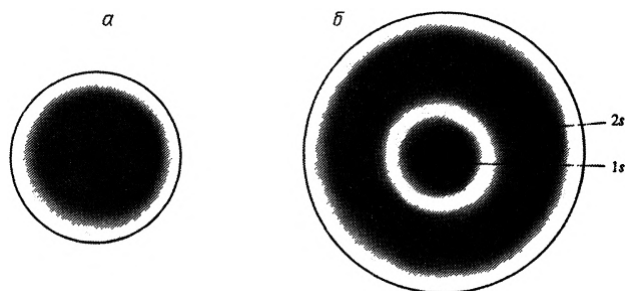


Рис. 1.5. Форма s -орбиталей:

a — $1s$ -орбиталь; $б$ — $2s$ -орбиталь; темные области соответствуют большей плотности вероятности

В описанной модели электрон не вращается на орбите. Он занимает трехмерную область в пространстве вокруг ядра, а ядро, в свою очередь, окружено трехмерным зарядовым облаком. Граничную поверхность электронного облака называют *атомной орбиталью* (АО). Электронное облако характеризует поведение электрона в атоме. Понятие об электронном облаке — понятие статистическое. Оно описывает усредненное состояние электрона и распределение электронного заряда.

Точное решение уравнения Шрёдингера удастся получить только для систем, включающих один электрон (водород и водородоподобные атомы, например He^+ , H_2^+ , C^{5+} и др.). Математические трудности не позволяют решить уравнение для более сложных атомов и молекулярных систем без определенных приближений.

Подставив в уравнение (1.18) значение потенциальной энергии системы «электрон — ядро»

$$U = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

получим уравнение Шрёдингера для водородоподобного атома:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0, \quad (1.20)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф·м.

Запись уравнения Шрёдингера в декартовых координатах (x, y, z) не позволяет выполнить такую математическую задачу, как разделение переменных, а в последующем интегрирование и дифференцирование уравнения. С этой точки зрения гораздо удобнее использовать сферические координаты.

Запишем положение точки a с координатами x, y, z , используя рис. 1.6.

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi & 0 \leq r \leq \infty \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi & 0 \leq \theta \leq \pi \\ z &= r \cos \theta & 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned}$$

$$dv = dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dz,$$

где dv — элемент объема.

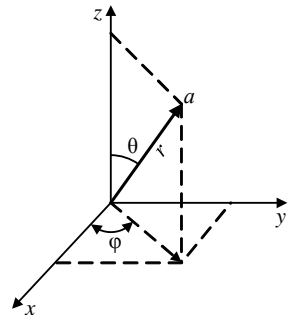


Рис. 1.6. Связь между сферическими и декартовыми координатами

Тогда в сферических координатах оператор Лапласа (уравнение (1.19)) примет вид

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (1.21)$$

а уравнение Шрёдингера:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{\varepsilon} \right) \psi = 0. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Волновая функция ψ как функция сферических координат (1.22) путем математических преобразований может быть представлена в виде произведения

$$\psi(x, y, z) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi), \quad (1.23)$$

в котором $R(r)$ называют радиальной частью, а $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ — угловой частью функции ψ (азимутальной и широтной соответственно).

Последующее решение уравнения (1.23) совместно с (1.22) дает форму зависимости волновых функций одноэлектронного атома от координат r , θ , φ и уровни энергии электрона (E).

2.2. Квантовые числа электронов

Форму зависимости волновых функций ψ от координат r , θ , φ (т. е. форму электронных облаков) определяют так называемые квантовые числа n , l , m . Эти целые числа и их значения вытекают из решения уравнения Шрёдингера. По сути, только при строго определенных значениях квантовых чисел возможно решение основного фундаментального уравнения квантовой механики — когда функция ψ непрерывна, конечна и однозначна.

Полное решение уравнения Шрёдингера (нахождение n , l , m и E) громоздко и представляет большую трудность. Однако в рамках квантовой механики можно получить значения квантовых чисел более простым способом.

Рассмотрим квантово-механический ротатор — систему, совершающую вращательное движение (вращающийся электрон в поле атомного

ядра). Наиболее существенная характеристика ротатора — его момент импульса M , или момент количества движения mv (см. рис. 1.3, уравнение (1.3)). Момент импульса — это вектор, направленный вдоль оси вращения, и поэтому он должен быть охарактеризован по моменту и направлению. Квантовая механика допускает одновременное задание модуля момента импульса и его проекции на какую-либо одну координатную ось, например Oz . Как оказалось, модуль момента импульса может принимать дискретные значения, описываемые соотношением

$$|M| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{n(n+1)}, \quad (1.24)$$

где n — любое целое неотрицательное число; h — постоянная Планка.

При этом проекция момента импульса на ось Oz может принимать значения

$$M_z = \frac{h}{2\pi} \cdot n_z, \quad (1.25)$$

где n_z — целое число, не превышающее по абсолютной величине n . Таким образом, n_z удовлетворяет неравенству

$$-n \leq n_z \leq n \quad (1.26)$$

и при заданном n может принимать $2n + 1$ разных значений, т. е. существует $2n + 1$ различных состояний ротатора, обладающих одним и тем же значением модуля момента импульса. Число n_z получило название главного квантового числа и обычно обозначается буквой n .

Выбираемые состояния с определенным значением момента импульса могут быть охарактеризованы с помощью *азимутального (орбитального)* квантового числа, которое принято обозначать буквой l . Согласно общей формуле (1.24), момент импульса электрона в атоме водорода как функция азимутального квантового числа записывается в виде

$$|M| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.27)$$

При этом l может принимать только значения меньше n , т. е. удовлетворять неравенству

$$0 \leq l < n, \text{ или } l = 0; 1; \dots (n-1). \quad (1.28)$$

Здесь n — главное квантовое число.

Азимутальное квантовое число l в значительной мере определяет характер симметрии волновой функции, т. е. симметрию орбитали (форму электронного облака). При $l = 0$ орбиталь обладает сферической симметрией, т. е. в сферических координатах волновая функция зависит только от r и не зависит от угловых координат θ и φ . Сферически симметричные состояния (подуровни) при $l = 0$ называют *s-состояниями* и для их обозначения используют символы $1s, 2s, 3s$ и т. д., указывая цифрой значение главного квантового числа (энергетического уровня) (см. рис. 1.5).

Если $l \neq 0$, то волновая функция электрона становится функцией не только r , но и одной или обеих угловых переменных (см. уравнение (1.23)) и теряет сферическую симметрию. Состояния (подуровни энергии) с $l = 1$ получили название *p-состояний*. Эти состояний существует три: p_x, p_y, p_z . Эти функции соответствуют электронным облакам, вытянутым вдоль координатных осей Ox, Oy, Oz . Волновая функция принимает при этом как положительное (в области значений φ от 0 до $\pi/2$ и от $3\pi/2$ до 2π), так и отрицательное значение (в области от $\pi/2$ до $3\pi/2$) (рис. 1.7).

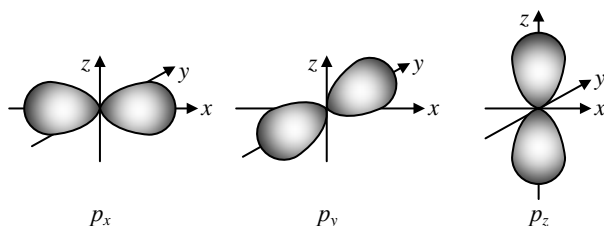


Рис. 1.7. Форма *p*-орбиталей

Еще менее симметричны волновые функции, соответствующие более высоким значениям l . Состояния с $l = 2$ называют *d-состояниями*, а с $l = 3$ — *f-состояниями*. Таким образом, все орбитали с одинаковыми значениями l имеют одинаковую геометрическую форму.

Группа орбиталей с одинаковым как первым, так и вторым квантовыми числами называется *подоболочкой*.

Состояние электрона в атоме определяется однозначно только в случае $l = 0$. При $l > 0$ определенной паре значений квантовых чисел n и l соответствует несколько линейно независимых волновых функций ψ . Число их равно $2l + 1$. Можно выбрать эти функции так, чтобы соответствующие им состояния имели определенное значение проекции момента импульса на некоторую ось Oz . Этот набор функций особенно удобен тогда, когда в пространстве физически выделено некоторое направление, например при рассмотрении атома в магнитном поле. Да и само по себе вращение электрона вокруг ядра инициирует возникновение магнитного

поля, напряженность которого направлена перпендикулярно плоскости вращения электрона. В этих случаях каждое из состояний может быть охарактеризовано определенным квантовым числом m , называемым *магнитным квантовым числом*. В соответствии с общей формулой (1.25) проекция момента импульса на ось Oz :

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m, \quad (1.29)$$

а квантовое число m может принимать целочисленные значения, удовлетворяющие неравенству

$$-l \leq m \leq +l. \quad (1.30)$$

Рассмотрим более подробно физический смысл магнитного квантового числа. Момент импульса — векторная величина. Вектор момента импульса может располагаться в пространстве лишь определенным образом (отсюда определенная пространственная ориентация электронных облаков). Фиксированные направления M приводят к определенным значениям проекции M_z на выбранную ось Oz (рис. 1.8, 1.9), направление которой совпадает с направлением внешнего магнитного поля.

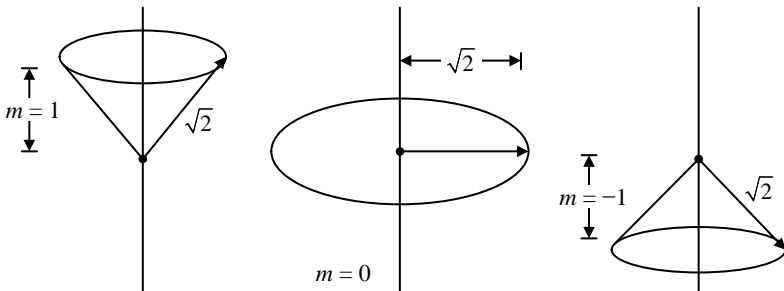


Рис. 1.8. Физический смысл магнитного квантового числа

(проекции вектора углового момента длиной $\sqrt{l(l+1)} = \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}$ для p -орбиталей, которые дают значения m , равные 1; 0; -1)

Каждому направлению вектора заданной длины (в рассматриваемом случае это орбитальное квантовое число l) соответствует определенное значение его проекции на ось Oz . Значение этой проекции и есть магнитное квантовое число m . Проекция M_z может быть ориентирована как по направлению внешнего магнитного поля, так и противоположно ему; поэтому m может принимать как положительные, так и отрицательные значения, удовлетворяющие неравенству (1.30).

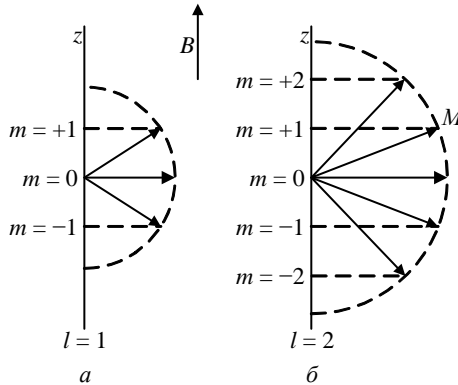


Рис. 1.9. Другой способ графического изображения понятия магнитного квантового числа:

B — напряженность внешнего магнитного поля; M — момент импульса

Таким образом, магнитное квантовое число m определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат. Общее число возможных значений m показывает, сколькими способами можно расположить орбитали данного подуровня в пространстве, т. е. общее число орбиталей на подуровне.

Квантовые числа n , l , m полностью определяют орбитальное состояние электрона; иначе говоря, каждому набору значений этих трех чисел, удовлетворяющему неравенствам (1.28) и (1.30), соответствует одна и только одна волновая функция $\psi(r, \theta, \phi)$.

Теперь можно иначе сформулировать понятие «атомная орбиталь»: состояние электрона в атоме (т. е. значение ψ), характеризующееся определенным набором значений квантовых чисел n , l , m , т. е. некими размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, называется *атомной орбиталью* (АО).

Для некоторых целей бывает удобно пользоваться графическим изображением волновых функций. Их можно представить в виде системы контуров, соответствующих определенным значениям волновой функции. В качестве примера на рис. 1.10 представлены контуры s - и p_z -орбиталей.

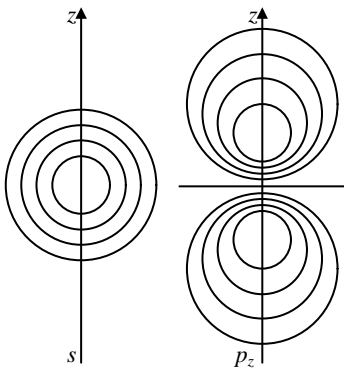


Рис. 1.10. Контуры s - и p_z -орбиталей

Другой, более широко употребляемый способ изображения волновых функций — это полярные диаграммы, которые показывают *угловую часть волновой функции*. При этом на исходящих из ядра радиус-векторах откладываются точки, соответствующие в определенном масштабе угловой части функции. Внутри каждой области, очерчиваемой полярной диаграммой, ставится знак волновой функции в этой области.

На рис. 1.11 приведены полярные диаграммы для s -, p - и d -орбиталей.

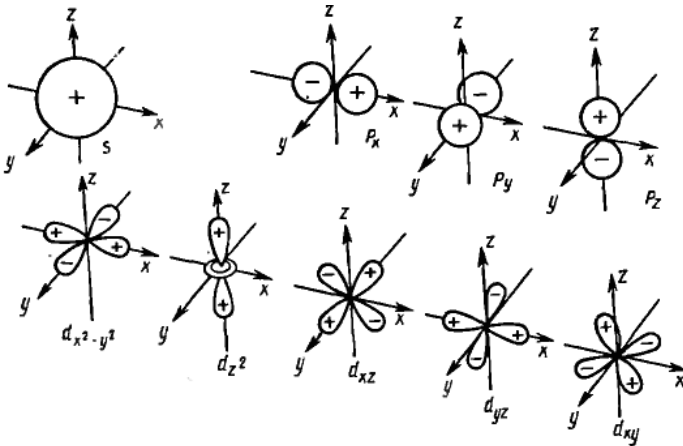


Рис. 1.11. Полярные диаграммы для s -, p - и d -орбиталей

Учитывая, что каждому значению l отвечает $2l + 1$ разных состояний, а при заданном n орбитальное число l принимает значения от 0 до $(n - 1)$, нетрудно посчитать, пользуясь формулой для арифметической прогрессии, что кратность вырождения n -го энергетического уровня:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (1.31)$$

Уравнение Шрёдингера описывает состояние электрона в трехмерном пространстве. В соответствии с этим состояние электрона задается посредством трех квантовых чисел. Однако электроны обладают еще и *спиновым квантовым числом*, которое не связано с движением в трехмерном пространстве, но может иметь различные независимые ориентации. Поэтому спиновое число m_s вводится как дополнительная и независимая характеристика состояния электрона.

Как следует из уравнения Шрёдингера, для s -электронов $m_s = 0$, поэтому эффект Зеемана (расщепление энергетического подуровня атома в магнитном поле) наблюдаться не должен. Тем не менее опытным путем было доказано, что s -состоянию электрона в атоме водорода и других атомов в сильном магнитном поле отвечают два очень близких энергетических подуровня ($\Delta E \sim 0,0005$ эВ). Объяснение этого факта было дано в 1925 г. С. Гаудсмитом и Дж. Уленбеком, которые предположили наличие у электрона собственного момента импульса, помимо того, который обусловлен орбитальным движением. С классической точки зрения можно представить электрон в виде вращающегося заряженного шарика. Обычно его уподобляют способности волчка вращаться вокруг собственной оси. Собственный момент импульса электрона называют спином. Слово «спин» по-английски значит «вращение». Вектор спина обозначается \vec{s} . Спиновый момент, исходя из общего уравнения (1.24), равен

$$|\vec{s}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)}, \quad (1.32)$$

где $s = 1/2$. В соответствии с двумя возможными направлениями вращения электрона вокруг его оси (по часовой стрелке или против) проекция вектора \vec{s} на направление магнитного поля в единицах $h/2\pi$ принимает два значения $s_z = \pm 1/2$. Число $\pm 1/2$, определяющее вектор спина и его проекцию, называют спиновым квантовым числом и обозначают m_s .

Таблица 1.2

Наборы квантовых чисел в оболочках с n от 1 до 4

Энергетические уровни		Энергетические подуровни		Магнитное квантовое число m	Полное число состояний на подуровне l $2(2l+1)$	Полное число состояний на уровне n $2n^2$
Буквенное обозначение	Главное квантовое число n	Буквенное обозначение	Орбитальное квантовое число l			
K	1	s	0	0	2	2
L	2	s	0	0	2	8
		p	1	-1, 0, 1	6	
M	3	s	0	0	2	18
		p	1	-1, 0, 1	6	
		d	2	-2, -1, 0, 1, 2	10	
N	4	s	0	0	2	32
		p	1	-1, 0, 1	6	
		d	2	-2, -1, 0, 1, 2	10	
		f	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	14	

С открытием свойства электрона обладать спином стало ясно, что состояние электрона в атоме полностью определяется четырьмя квантовыми числами: n, l, m и m_s . Так как у m_s два возможных значения, то каждому набору из трех квантовых чисел n, l, m отвечают два различающихся состояния электрона, которые описываются одной и той же функцией ψ , но отличаются ориентацией спина: $n, l, m, +1/2$ и $n, l, m, -1/2$. Можно представить себе, что в пределах данного электронного облака электрон может вращаться либо по часовой стрелке, либо против нее. Это приводит к тому, что полное число состояний в подслое l и слое n удваивается, т. е. становится равным $2n^2$.

В табл. 1.2 даны характеристики всех четырех квантовых чисел для полного набора $2(2l+1)$ s -, p -, d -, f -электронов.

2.3. Модель атома водорода

Если принять за нуль энергию покоящихся разьединенных электрона и ядра, то при $E > 0$ в системе не образуются связанные состояния (атом), т. е. электрон не локализован вблизи ядра; при этом энергия системы может принимать любые положительные значения (или, как говорят, имеет непрерывный энергетический спектр).

При отрицательных значениях полной энергии ($E < 0$) существуют только связанные состояния, т. е. электрон локализован в ограниченной области пространства вблизи ядра. В этом наиболее интересном для химии случае решение уравнения Шрёдингера приводит к дискретному набору волновых функций и дискретному набору значений энергии, которые определяются уравнением

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (1.33)$$

где n — любое целое положительное число, называемое *главным квантовым числом*; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹; m_e, e, h — соответственно масса и заряд электрона, постоянная Планка.

Выражение (1.33) не вполне строгое, поскольку речь идет об относительном движении двух частиц — электрона с массой m_e и протона с массой m_p . Поэтому в уравнение Шрёдингера должна входить их приведенная масса (p). Однако легко видеть, что эта приведенная масса мало отличается от m_e , так как $m_e \ll m_p$ и, следовательно,

$$p = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx \frac{m_e m_p}{m_p} = m_e. \quad (1.34)$$

Тем не менее существует очень небольшое, но вполне измеримое (сотые доли процента) различие в значениях E_n для трех изотопов водорода.

Если в выражение (1.33) подставить значения всех постоянных (m_e , e , ϵ_0 , h) величин, а энергию выразить в электронвольтах, то формулу (1.33) можно записать так:

$$E = -\frac{13,6}{n^2}. \quad (1.35)$$

Таким образом, главное квантовое число n однозначно определяет энергию электрона в атоме водорода.

Электронвольт (эВ) — единица, принятая в физике для выражения энергии отдельных частиц, равная энергии, приобретаемой электроном, ускоренным электрическим полем с разностью потенциалов (т. е. напряжением) 1 В.

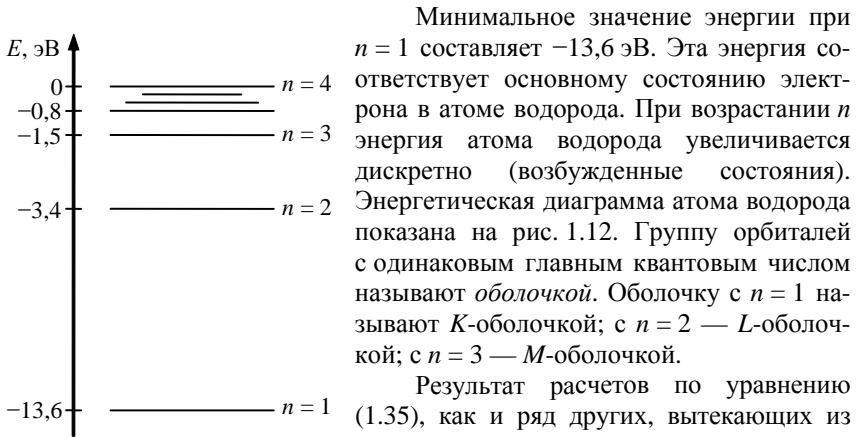


Рис. 1.12. Энергетическая диаграмма состояний электрона в атоме водорода

Минимальное значение энергии при $n = 1$ составляет $-13,6$ эВ. Эта энергия соответствует основному состоянию электрона в атоме водорода. При возрастании n энергия атома водорода увеличивается дискретно (возбужденные состояния). Энергетическая диаграмма атома водорода показана на рис. 1.12. Группу орбиталей с одинаковым главным квантовым числом называют *оболочкой*. Оболочку с $n = 1$ называют *K-оболочкой*; с $n = 2$ — *L-оболочкой*; с $n = 3$ — *M-оболочкой*.

Результат расчетов по уравнению (1.35), как и ряд других, вытекающих из квантово-механического рассмотрения атома водорода, переносится на любые, так называемые водородоподобные, частицы, состоящие из положительно заряженного ядра и одного электрона. К таким частицам, например, относятся ионы He^+ , состоящие из ядра гелия и одного электрона. В этом случае заряд ядра в два раза больше, чем заряд протона. В общем случае может идти о водородоподобной частице с ядром, имеющим заряд Z , где Z — порядковый номер ядра.

Поэтому выражение (1.33) для энергии E будет иметь вид:

$$E = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (1.36)$$

или в электронвольтах:

$$E = -\frac{13,6Z^2}{n^2} \text{ эВ}. \quad (1.37)$$

Волновая функция основного состояния электрона в атоме водорода имеет вид

$$\psi = \frac{1}{a_0^{3/2} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad (1.38)$$

где a_0 — расстояние от ядра атома, которое соответствует максимальной вероятности обнаружения электрона (совпадает с радиусом первой орбиты в теории Бора).

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (1.39)$$

Вероятность найти электрон на этом расстоянии от ядра максимальна. Каждому расстоянию r соответствует слой толщиной dr с поверхностью $4\pi r^2$ и объемом $4\pi r^2 dr$. Поэтому вероятность w найти электрон на расстоянии r от ядра:

$$dw = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr = \frac{4}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr. \quad (1.40)$$

График функции $4\pi r^2 |\psi|^2$ (функция радиального распределения плотности вероятности) приведен на рис. 1.13. Максимум этой функции находится при $r = a_0$.

Для сравнения на рис. 1.14 приведены графики радиального распределения плотности вероятности для $2s$ -, $3s$ - и $2p$ -электронов соответственно.

Значению $n = 1$ соответствует одно состояние электрона, т. е. одна волновая функция. Любому $n > 1$ соответствует несколько различных состояний электрона. Так как n

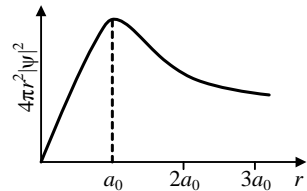


Рис. 1.13. Зависимость функции $4\pi r^2 |\psi|^2$ от r для основного состояния атома водорода

однозначно определяет энергию электрона в атоме Н, то и каждому значению энергии, т. е. каждому энергетическому уровню при $n > 1$, соответствует несколько разных состояний.

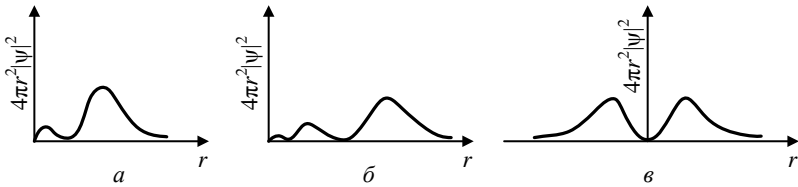


Рис. 1.14. Функция радиального распределения плотности вероятности для $2s$ - (а), $3s$ - (б) и $2p$ -электронов (в)

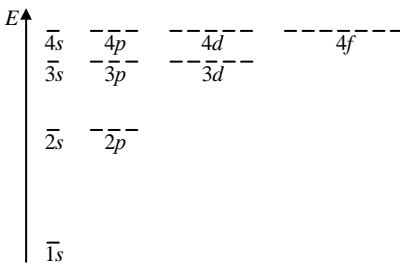


Рис. 1.15. Диаграмма, демонстрирующая кратность вырождения энергетических уровней атома водорода

В этом случае, как упоминалось ранее, энергетический уровень называют *вырожденным*, а число разных состояний, соответствующих этому уровню, называют кратностью вырождения (рис. 1.15).

Последнее понятие требует пояснения. Надо разобраться, какие состояния, соответствующие одному и тому же вырожденному энергетическому уровню, следует рассматривать как разные. Из уравнения

Шрёдингера однозначно следует, что если две волновые функции ψ_1 и ψ_2 являются решением этого уравнения при одном и том же значении E , то и любая функция вида

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2. \quad (1.41)$$

(где a_1 и a_2 — постоянные числа) также будет решением этого уравнения при том же значении E и, следовательно, при выполнении условия нормировки (1.15) будет соответствовать некоторому возможному состоянию той же системы.

Про функцию ψ говорят, что она является линейной комбинацией функций ψ_1 и ψ_2 . Аналогично может быть построена линейная комбинация большего числа функций. Ясно, что число различных линейных комбинаций даже двух функций бесконечно велико. Это означает, что воз-

можно либо одно состояние, соответствующее энергии E , либо бесчисленное множество разных состояний. Однако в большом числе случаев, в частности для атома водорода, можно записать все волновые функции, описывающие состояния с определенным значением E , в виде линейных комбинаций некоторого определенного числа линейно независимых волновых функций (т. е. таких функций, что ни одна из них не может быть записана в виде линейной комбинации остальных). *Именно линейно независимые волновые функции рассматриваются в квантовой механике как существенно разные, и число этих функций определяет кратность вырождения соответствующего энергетического уровня.*

Набор линейно независимых волновых функций, необходимый для описания любого состояния с заданным значением энергии, может быть выбран описанным в § 2.2 способом. Для задач, связанных с описанием строения атомов и молекул, выбирают такие волновые функции, чтобы соответствующие им состояния обладали определенным значением момента импульса.

§ 3

Энергетические уровни электронов в многоэлектронных атомах

Простейшей многоэлектронной частицей является атом He, в котором имеются два электрона. Если удалить один электрон, то образующийся ион He^+ представляет собой одноэлектронную систему и, таким образом, водородоподобную частицу. Согласно уравнению (1.37), энергия электрона:

$$E_n = -\frac{54,4}{n^2} \text{ эВ.} \quad (1.42)$$

В основном состоянии ($n = 1$) энергия электрона в ионе He^+ равна $-54,4$ эВ. Однако энергия двух электронов в атоме гелия уже не равна удвоенной энергии одного электрона, а, как показывает опыт, составляет -79 эВ. Следовательно, для удаления первого электрона из атома гелия требуется энергия $24,6$, а не $54,4$ эВ. Это вполне понятно, так как отталкивание, создаваемое вторым электроном, облегчает удаление первого.

Необходимость учета отталкивания между электронами чрезвычайно усложняет расчет волновых функций и энергетических уровней электронов в многоэлектронных атомах. Поэтому в случае многоэлектронных систем используют разные приближения, среди которых наиболее широко применяется *одноэлектронное приближение*. В его основе лежит пред-

ставление о существовании индивидуальных состояний каждого электрона в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Эти состояния описываются соответствующими одноэлектронными волновыми функциями, из которых может быть сконструирована полная волновая функция многоэлектронной системы.

Таким образом, в одноэлектронном приближении каждый электрон можно описать отдельной волновой функцией. Если она зависит только от пространственных координат, то ее называют орбиталью. Если же эта функция включает полный набор координат электрона (как пространственных, так и спиновых), то она называется *спин-орбиталью*.

Фундаментальную роль в описании многоэлектронных систем играет *принцип Паули* (принцип исключения или запрета), согласно которому на одной спин-орбитали не может находиться более одного электрона, т. е. *в атоме не могут существовать два электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел*. Принцип Паули относится к основным законам природы и выражает одно из важнейших свойств не только электронов, но и всех других микрочастиц, которые имеют полуцелые значения спинового числа (в том числе протонов, нейтронов и многих ядер).

Каждой атомной орбитали соответствуют две спин-орбитали. Поэтому, согласно принципу Паули, на одной атомной орбитали, определяемой тремя квантовыми числами n , l , m , может находиться не более двух электронов. Если на какой-либо атомной орбитали находятся два электрона, то ее называют *заполненной орбиталью*. При этом спиновые состояния электронов должны различаться. В этом случае говорят, что *спины антипараллельны*. Два электрона, находящиеся на одной атомной орбитали, называют *спаренными электронами*. Если на атомной орбитали находится один электрон, то этот электрон называют *неспаренным*. Он, естественно, может находиться в любом из двух возможных спиновых состояний. Если на атомной орбитали не имеется ни одного электрона, то такую орбиталь называют *незаполненной (вакантной) орбиталью*. Таким образом, принцип Паули не только ограничивает число электронов на атомной орбитали, но и определяет взаимную ориентацию спинов электронов на заполненных орбиталях. Это имеет огромное значение для понимания строения многоэлектронных атомов и определяет важнейшие свойства всех химических систем.

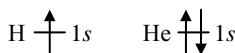
Эффективное поле, в котором находится электрон в многоэлектронном атоме, имеет сферическую симметрию, и поэтому одноэлектронное приближение позволяет описывать состояние электронов в многоэлектронных системах с помощью того же набора орбиталей, что и в атоме водорода. Однако межэлектронное отталкивание приводит к тому, что энергия состояния определяется не только главным квантовым числом, но и азимутальным. Обычно говорят, что происходит расщепление энергетических уровней с одним значением главного квантового числа.

Энергетическая диаграмма орбиталей многоэлектронного атома представлена на рис. 1.16. Каждое орбитальное состояние на этой схеме изображено черточкой; в этом состоянии может находиться не более двух электронов с противоположными ориентациями спинов. Электроны обозначаются вертикальными стрелками, причем разные направления стрелок соответствуют разным ориентациям спинов.

Энергетическая диаграмма на рис. 1.16 является приближенной. Она описывает порядок заполнения электронами атомных орбиталей большинства элементов. Однако в некоторых случаях наблюдаются отклонения, особенно для атомов тяжелых элементов, в которых относительное расположение соседних уровней может изменяться.

С помощью энергетической диаграммы можно изобразить любое состояние любого многоэлектронного атома. Для этого необходимо рассмотреть основные состояния атомов, т. е. состояния с наименьшей возможной общей энергией, которая представляет собой суммарную энергию всех электронов. Очевидно, что для этого необходимо начинать заполнение атомных орбиталей с наинизшего энергетического уровня.

Основные состояния атомов Н и He можно изобразить так:



Следующий за гелием атом лития уже не может иметь все три электрона в $1s$ -состоянии, так как, согласно принципу Паули, в любом s -состоянии ($1s$, $2s$, $3s$ и т. д.) может находиться не более двух электронов. Поэтому третий электрон лития располагается на следующей по энергии орбитали — $2s$. В атоме бериллия заканчивается заполнение $2s$ -орбитали и с атома бора начинается заполнение $2p$ -орбиталей:

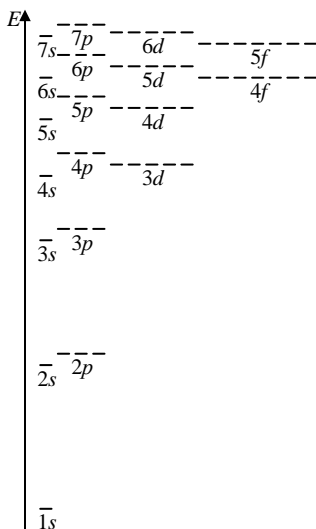
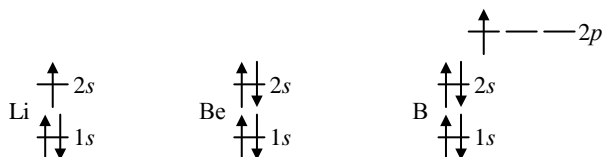
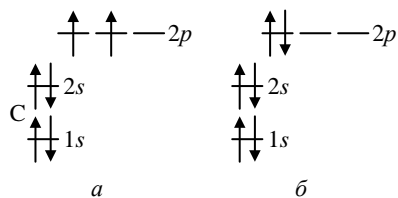


Рис. 1.16. Энергетическая диаграмма орбиталей многоэлектронного атома

Уже из этих примеров видно, что принцип Паули ограничивает наименьшее возможное значение энергии электрона, запрещая всем электронам занять наинизший энергетический уровень. Поэтому энергия отрыва от атома внешних электронов сравнительно невелика. Это свойство внешних электронов в сочетании с присущей им определенной симметрией имеет решающее значение при образовании молекул.

Состояние электронов в атоме часто записывают сокращенно путем перечисления символов орбиталей в порядке возрастания главного квантового числа и указания с помощью правого верхнего индекса числа электронов в данном орбитальном состоянии. Например, $\text{Li } 1s^2 2s^1$; $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$. Такую запись называют *электронной конфигурацией элемента*. Иногда подобные записи сокращают, включая электронную конфигурацию предшествующего рассматриваемому элементу инертного газа, которая записывается в виде его символа, заключенного в квадратные скобки: $\text{Li } [\text{He}] 2s^1$; $\text{B } [\text{He}] 2s^2 2p^1$. Следует отметить, что две формы представления электронных состояний атомов — энергетические диаграммы и электронные конфигурации — не эквивалентны. Энергетическая диаграмма дает более детальную информацию, чем электронная конфигурация. Так, уже при переходе к следующему элементу — углероду, атом которого имеет шесть электронов, электронной конфигурации основного состояния $1s^2 2s^2 2p^2$ могут соответствовать различные электронные состояния, изображаемые энергетическими диаграммами:

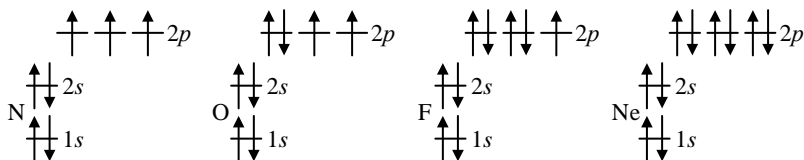


Оба состояния не противоречат принципу Паули. В этом и других подобных случаях для выбора основного состояния следует применить *правило Хунда*. Согласно этому правилу, *электроны при данных значениях главных и азимутального квантовых чисел стремятся расположиться так, чтобы суммарный спин был максимальным*. Это означает, что в пределах заданных главного и азимутального квантовых чисел электроны стремятся заполнять разные орбитали, причем с одинаковой ориентацией спинов. Занимая разные орбитали, электроны получают возможность находиться дальше друг от друга в пространстве, и благодаря этому межэлектронное отталкивание уменьшается. Иначе говоря, на приведенной выше диаграмме следует выбрать вариант «а».

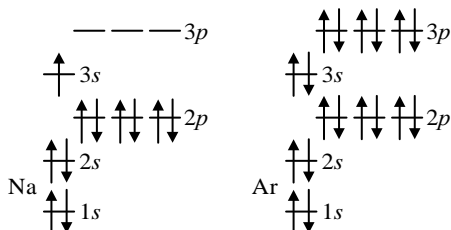
Аналогичные рассуждения справедливы и для атома азота.

В случае кислорода добавляется четвертый $2p$ -электрон, который заполняет одну из уже частично заполненных $2p$ -орбиталей.

В атомах фтора и неона продолжается заполнение электронами $2p$ -орбиталей:

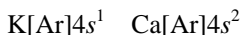


Как видно из рис. 1.15, после $2s$ - и $2p$ -орбиталей начинается заполнение $3s$ - и $3p$ -орбиталей. Следовательно, начиная с натрия ($Z = 11$) и до аргона ($Z = 18$) добавляется восемь электронов совершенно аналогично заполнению второго электронного слоя:

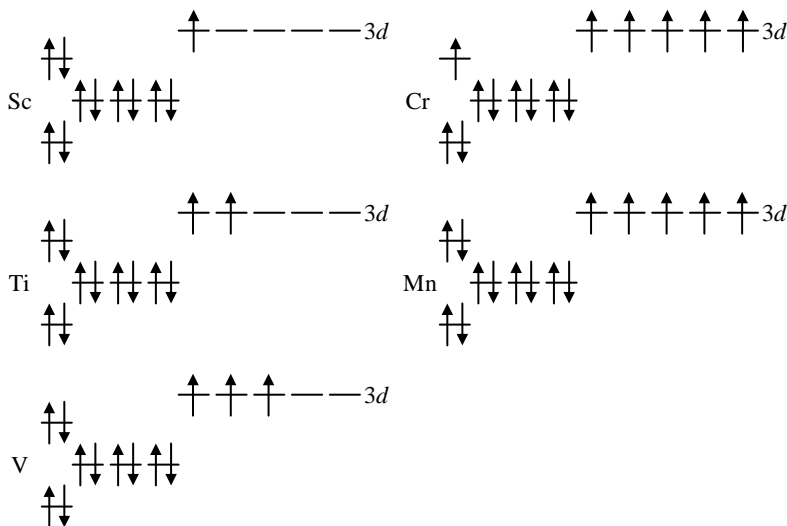


После заполнения всех $3p$ -орбиталей порядок заполнения следующих орбиталей усложняется. Казалось бы, резонно ожидать, что вслед за этим будет заполняться $3d$ -орбиталь. Однако сначала заполняется $4s$ -орбиталь, так как ее уровень энергии оказывается ниже, чем уровень энергии $3d$ -орбитали (см. рис. 1.16).

Таким образом, для следующих за аргоном элементов калия и кальция электронные конфигурации можно записать так:



После заполнения $4s$ -орбитали, начиная со скандия ($Z = 21$) и до цинка, происходит заполнение $3d$ -орбиталей. Ниже приведены энергетические диаграммы для первых пяти элементов с частично заполненными $3d$ -орбиталями (приведены лишь третий и четвертый электронные слои):



Таким образом, четвертый период содержит на десять элементов больше, чем предыдущие два периода, из-за включения в него элементов, называемых переходными металлами.

В соответствии с правилом Хунда электроны сначала заполняют $3d$ -орбитали поодиночке, пока на каждой из пяти $3d$ -орбиталей не окажется по одному электрону. Следующие электроны располагаются на $3d$ -орбиталях таким образом, чтобы их спины были спарены с уже имеющимися там электронами, пока вся подоболочка не окажется окончательно заполненной.

Энергетические уровни $3d$ - и $4s$ -орбиталей располагаются очень близко друг к другу. Поэтому в некоторых случаях электрон может переместиться с орбиталей одного из этих двух типов на орбитали другого типа. Например, можно было бы ожидать, что атом хрома имеет конфигурацию внешних электронов $4s^2 3d^4$, но на самом деле она имеет вид $4s^1 3d^5$. Аномальное поведение хрома частично обусловлено тем, что заполненные точно наполовину наборы вырожденных орбиталей обладают особой устойчивостью. Очевидно, приобретая такое электронное распределение, атом хрома настолько выигрывает в устойчивости, что это заставляет электрон переместиться с $4s$ -орбитали на $3d$ -орбиталь.

После завершения ряда переходных элементов, в котором происходит заполнение $3d$ -орбиталей, начинается заполнение $4p$ -орбиталей. Оно продолжается до тех пор, пока в элементе криптона (Kr) с атомным номером 36 не произойдет образования полного октета внешних электронов. Криптон — элемент семейства благородных газов. Со следующего элемента, рубидия (Rb), начинается пятый период таблицы Д. И. Менделеева.

Этот период во всех отношениях подобен предшествующему, за исключением того, что главное квантовое число заполняемой электронной оболочки на единицу больше. Шестой период таблицы начинается аналогично предшествующему: с появления одного электрона на $6s$ -орбитали атома цезия (Cs) и двух электронов на $6s$ -орбитали атома бария (Ba). Следующий за барием элемент лантан (La) начинает третий ряд переходных элементов. Но с церия (Ce), элемента с атомным номером 58, начинается заполняться новый набор орбиталей, образующих $4f$ -подоболочку. Энергетические уровни $5d$ - и $4f$ -орбиталей очень близки друг к другу. Для лантана серия $5d$ -орбиталей несколько ниже, чем $4f$ -орбитали. Однако у элементов, непосредственно следующих за лантаном, энергии $4f$ -орбиталей оказываются несколько ниже энергии $5d$ -орбиталей и поэтому электроны с самыми высокими в атоме энергиями поступают на $4f$ -орбитали.

В $4f$ -подоболочке имеется семь эквивалентных по энергии орбиталей соответственно семи разрешенным значениям квантового числа m от -3 до 3 . Поэтому для окончательного заполнения $4f$ -подоболочки требуются 14 электронов. Те 14 элементов, в которых происходит заполнение орбиталей, имеют атомные номера 58–71 и называются редкоземельными элементами, или лантаноидами. Чтобы Периодическая таблица не была слишком длинной, редкоземельные элементы выключают из нее и помещают внизу, под остальными элементами. Свойства всех редкоземельных элементов чрезвычайно сходны, в природе они встречаются всегда вместе. Долгие годы их даже не удавалось отделить один от другого.

После завершения ряда редкоземельных элементов происходит завершение третьего ряда переходных элементов, и лишь после этого начинается заполнение $6p$ -орбиталей. Оно заканчивается на элементе радоне (Rn), самом тяжелом в семействе благородных газов. Последний период Периодической таблицы начинается подобно предшествующему. У актиноидных элементов происходит заполнение электронами $5f$ -орбиталей. Этот ряд состоит главным образом из элементов, которые не встречаются в природе, а получены искусственно в ядерных реакциях.

В развитии и обосновании имеющихся закономерностей периодической системы большую роль сыграли работы В. М. Клеchkовского. Согласно ему, действительная закономерность, которой подчиняется порядок заполнения электронных оболочек и подоболочек атомов с ростом Z определяется $(n + l)$ правилами: 1) заполнение электронных оболочек с увеличением атомного номера элемента происходит последовательно от группы уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел $n + l$ к группам с большим значением этой суммы; 2) в пределах каждой $n + l$ группы заполнение происходит последовательно от подгруппы с меньшим значением главного квантового числа n и большим значением орбитального квантового числа l к подгруппам уровней с большим значением n и с меньшим l .

Общая последовательность заполнения электронных уровней атома имеет вид:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 \quad (1.43)$$

Ряд Клечковского позволяет легко записать конфигурацию электронов в атоме, если известен его атомный номер Z . Например, Mn ($Z = 25$) \rightarrow Mn{ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ }.

Следует, однако, иметь в виду, что и ряд Клечковского также не всегда правильно задает электронную конфигурацию. Нарушения, встречающиеся в этом ряду, можно объединить в две группы, которые называются s -провалы и d -провалы (табл. 1.3). Первые из них касаются элементов с s -оболочкой и связаны с переходом одного s -электрона с последнего уровня на следующий d -уровень, а d -провалы имеют место у элементов с f -оболочкой и связаны с переходом одного f -электрона из $(n - 1)$ слоя на d -уровень n -го слоя. Хотя эти небольшие отклонения от ожидаемых конфигураций сами по себе представляют определенный интерес, они не имеют большого значения для химии.

Периодическая таблица имеет такую структуру, что элементы с одинаковой конфигурацией электронов внешних оболочек размещаются в общих колонках.

Таблица 1.3

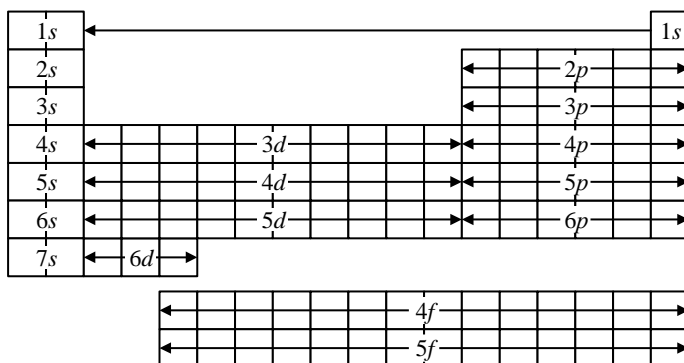
Нарушения в ряду Клечковского

Конфигурация Клечковского	Элемент и период	Тип нарушения	Исправленная конфигурация	Исправленная конфигурация с учетом главного квантового числа
d^3 d^4 d^6 d^7 d^8 d^9	Nb ^V Cr ^{IV} , Mo ^V Ru ^V Rh ^V Pd ^V , Pt ^{VI} Cu ^{IV} , Ag ^V , Au ^{VI}	s -провал	$s^1 d^4$ $s^1 d^5$ $s^1 d^7$ $s^1 d^8$ $s^0 d^{10}, s^1 d^9$ $s^1 d^{10}$	$5s^1 4d^4$ Cr(... $4s^1 3d^5$), Mo(... $5s^1 4d^5$) $5s^1 4d^7$ $5s^1 4d^8$ Pd(... $5s^0 4d^{10}$), Pt(... $6s^1 5d^9$) Cu(... $4s^1 3d^{10}$), Ag(... $5s^1 4d^{10}$), Au(... $6s^1 5d^{10}$)
f^1 f^2 f^3 f^4 f^5 f^8	La ^{VI} , Ac ^{VII} Th ^{VIIa} Pa ^{VIIa} U ^{VIIa} Np ^{VIIa} Gd ^{VIIa} , Cm ^{VIIa}	d -провал	$f^0 d^1$ $f^1 d^1$ $f^2 d^1$ $f^3 d^1$ $f^4 d^1$ $f^7 d^1$	La(... $4f^0 5d^1$), Ac(... $5f^0 6d^1$) $5f^1 6d^1$ $5f^2 6d^1$ $5f^3 6d^1$ $5f^4 6d^1$ Gd(... $4f^7 5d^1$), Cm(... $5f^7 6d^1$)

Кроме того, элементы можно еще различать по типу орбитали, на которой располагается в них новый электрон (отсутствующий у предыдущего элемента). Такие совокупности элементов указаны на схематическом изображении Периодической таблицы, приведенном в табл. 1.4. Первые две группы элементов в левой части таблицы содержат так называемые активные металлы с внешними s -электронами.

Таблица 1.4

Схема Периодической таблицы, показывающая блочное расположение элементов по типу орбиталей, заполняемых в каждом блоке



Переходными элементами называют элементы, в которых происходит заполнение d -орбиталей, т. е. элементы с незавершенной внешней d -подоболочкой. Типическими элементами называют элементы, в которых происходит заполнение внешних p -орбиталей. Благородными (инертными) газами называют элементы с завершенным октетом (восьмеркой) внешних электронов, т. е. с электронной конфигурацией ns^2np^6 .

Два ряда элементов, в которых происходит заполнение f -орбиталей, иногда называют внутренними переходными элементами.

Электронные конфигурации элементов периодической системы приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Электронные конфигурации атомов элементов

Период	Поряд- ковый номер	Элемент	Электрон- ная конфи- гурация	Период	Поряд- ковый номер	Элемент	Электрон- ная конфи- гурация	Период	Поряд- ковый номер	Элемент	Электрон- ная конфи- гурация
1	1	H	1s ¹		29	Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	6	85	At	5d ¹⁰ 6p ⁶ 6s ²
	2	He	1s ²		30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²		86	Rn	5d ¹⁰ 6p ⁶ 6s ²
2	3	Li	[He] 2s ¹	4	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹		87	Fr	[Rn] 7s ²
	4	Be	2s ²		32	Ge	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²		88	Ra	7s ²
	5	B	2s ² 2p ¹		33	As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³		89	Ac	6d ¹ 7s ²
	6	C	2s ² 2p ²		34	Se	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴		90	Th	6d ² 7s ²
	7	N	2s ² 2p ³		35	Br	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵		91	Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²
	8	O	2s ² 2p ⁴		36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		92	U	5f ³ 6d ¹ 7s ²
	9	F	2s ² 2p ⁵		37	Rb	[Kr] 5s ¹		93	Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
	10	Ne	2s ² 2p ⁶		38	Sr	5s ²		94	Pu	5f ⁶ 7s ²
	11	Na	[Ne] 3s ¹		39	Y	4d ¹ 5s ²		95	Am	7s ² 5f ⁷
3	12	Mg	3s ²		40	Zr	4d ² 5s ²		96	Cm	7s ² 5f ⁶ 6d ¹
	13	Al	3s ² 3p ¹		41	Nb	4d ⁴ 5s ¹		97	Bk	7s ² 5f ⁸ 6d ¹
	14	Si	3s ² 3p ²		42	Mo	4d ⁵ 5s ¹		98	Cf	5f ¹⁰ 7s ²
	15	P	3s ² 3p ³		43	Tc	4d ⁵ 5s ¹		99	Es	5f ¹¹ 7s ²
	16	S	3s ² 3p ⁴		44	Ru	4d ⁷ 5s ¹		100	Fm	5f ¹² 7s ²
	17	Cl	3s ² 3p ⁵	5	45	Rh	4d ⁸ 5s ¹		101	Md	5f ¹³ 7s ²
	18	Ar	3s ² 3p ⁶		46	Pd	4d ¹⁰ 5s ⁰		102	No	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
	19	K	[Ar] 4s ¹		47	Ag	4d ¹⁰ 5s ¹		103	Lr	6d ¹ 7s ²
4	20	Ca	4s ²		48	Cd	4d ¹⁰ 5s ²		104	Rf	6d ² 7s ²
	21	Sc	3d ¹ 4s ²		49	In	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹		105	Db	6d ³ 7s ²
	22	Ti	3d ² 4s ²		50	Sn	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²		106	Sg	6d ³ 7s ²
	23	V	3d ³ 4s ²		51	Sb	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³		107	Bh	6d ⁴ 7s ²
	24	Cr	3d ⁵ 4s ¹		52	Te	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴		108	Hs	6d ⁵ 7s ²
	25	Mn	3d ⁵ 4s ²		53	I	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵		109	Mt	6d ⁶ 7s ²
	26	Fe	3d ⁶ 4s ²		54	Xe	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶				
	27	Co	3d ⁷ 4s ²	6	55	Cs	[Xe] 6s ¹				
	28	Ni	3d ⁸ 4s ²		56	Ba	6s ²				

§ 4

Периодическая система Д. И. Менделеева и характеристика элементов

Рассмотрение свойств элементов периодической системы Д. И. Менделеева показывает, что многие свойства зависят от электронной конфигурации атомов, и в их изменении по мере увеличения порядкового номера элемента наблюдается периодичность. К таким свойствам, в частности, относятся: атомный радиус, ионный радиус, ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность.

4.1. Радиусы атомов и ионов

С позиции квантовой механики радиус определяется граничной поверхностью зарядового облака. Невзирая на свою условность, понятие «радиус» очень полезно при обсуждении многих кристаллохимических аспектов химии. Следует, однако, помнить, что не существует прямых экспериментальных методов определения величин этих радиусов, поэтому есть много различных их наборов, используемых в научной литературе.

Первые сопоставления атомных размеров были сделаны в 1869 г. немецким ученым Л. Мейером на основе их атомных объемов. Атомный объем вычисляется путем деления атомной массы элемента (A) на его плотность (d) в свободном состоянии:

$$V = \frac{A}{d}; \quad V = \frac{4}{3} \pi R^3 = 4,19 R^3; \quad R = \sqrt[3]{\frac{V}{4,19}}. \quad (1.44)$$

Например,

Элемент	A	d	V	R
B	10,80	2,5	4,32	1,01
Al	26,98	2,7	10,00	1,34

Однако эти числа радиусов не претендуют на абсолютную истинность, так как плотность элементов зависит от многих факторов. Например, плотность белого олова 7,31, а серого — 5,75.

Более последовательная оценка размеров атомов проведена на основе квантово-механических расчетов. Численные значения орбитальных радиусов атомов приведены на рис. 1.17.

Под орбитальным радиусом понимают теоретические расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности.

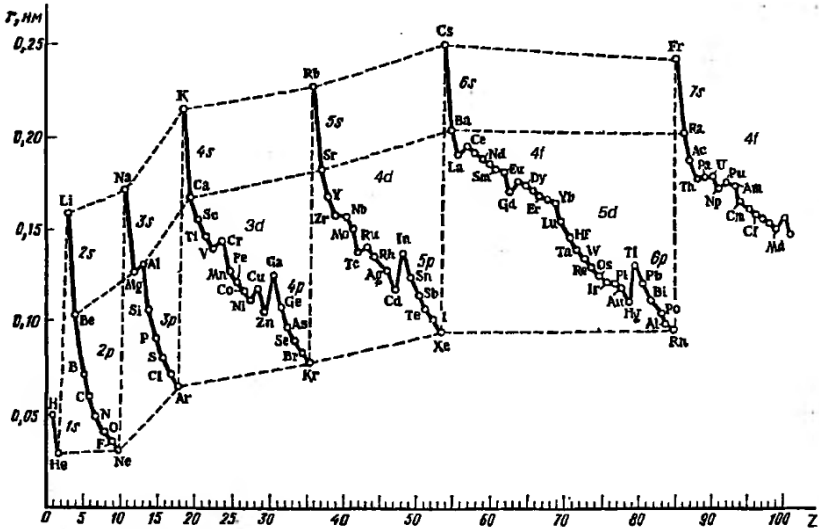


Рис. 1.17. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элементов

4.2. Энергия ионизации

Энергия ионизации (ЭИ) — это энергия, необходимая для удаления электрона из атома или иона.

Первая энергия ионизации I_1 соответствует процессу, который описывается уравнением



где $M(r)$ — нейтральный атом, находящийся в газовой фазе.

Вторая энергия ионизации I_2 есть энергия, необходимая для удаления из атома второго электрона, т. е. соответствует процессу



Аналогичным образом можно определить и высшие энергии ионизации I_n . Очевидно, что чем больше энергия ионизации I , тем прочнее связи электрона в атоме или ионе. Как видно из табл. 1.6, удаление каждого последующего электрона из атома (иона) требует затрат всё большего количества энергии. Причина этого заключается в том, что положительный заряд ядра, определяющий силу притяжения удаляемого элек-

трона, остается всё время постоянным, тогда как число электронов, определяющее суммарную силу отталкивания удаляемого электрона, последовательно уменьшается.

Таблица 1.6

**Последовательность энергии ионизации I
для некоторых элементов, кДж/моль**

Элемент	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	490	4 560					
Mg	735	1 445	7 730				
Al	580	1 815	2 740	11 600			
Si	780	1 575	3 220	4 350	16 100		
P	1 060	1 890	2 905	4 950	6 270	21 200	
S	1 005	2 260	3 375	4 565	6 950	8 490	27 000
Cl	1 255	2 295	3 850	5 160	6 560	9 360	11 000
Ar	1 525	2 665	3 945	5 770	7 230	8 780	12 000

Рассмотрим, например, атом кремния Si с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Если взглянуть на последовательные энергии ионизации кремния, указанные в табл. 1.6, то можно заметить, что они сравнительно равномерно возрастают от 780 до 4 350 кДж/моль для четвертого значения I , что соответствует удалению четырех валентных электронов с главным квантовым числом $n = 3$. Однако удаление пятого электрона требует намного больше энергии, 16 100 кДж/моль. Резкое увеличение энергии ионизации отражает тот факт, что пятый электрон удаляется из внутренней оболочки. Он находится в атоме кремния на $2p$ -орбитали и, следовательно, к ядру ближе, чем $3s$ - и $3p$ -электроны. $2p$ -электрон в атоме кремния характеризуется меньшим средним расстоянием r от ядра, а также испытывает действие большего эффективного заряда.

Влияние изменения главного квантового числа можно проследить и путем сопоставления энергий ионизации разных атомов. Например, если сопоставить данные в табл. 1.6 для Mg и Al, то видно, что энергии, необходимые для удаления сначала первого, а затем второго электрона из атомов этих двух металлов, не так уж сильно отличаются друг от друга. Но энергия, необходимая для удаления третьего электрона из атома магния (7 730 кДж/моль), намного выше энергии, необходимой для удаления третьего электрона из атома алюминия (2 740 кДж/моль). Такое различие между третьими энергиями ионизации обусловлено главным образом тем обстоятельством, что удаление третьего электрона в случае Mg происходит из внутренней $2p$ -оболочки его атома, тогда как в случае Al удаление третьего электрона происходит из внешней $3s$ -оболочки.

Эти и аналогичные данные об энергиях ионизации элементов подтверждают представление о том, что только внешние электроны атома, находящиеся за пределами остова, который соответствует конфигурации благородного газа, принимают участие в процессах обобществления и переноса электронов, приводящих к химическим превращениям. Дело в том, что внутренние электроны слишком сильно притягиваются ядром и с очень большим трудом поддаются удалению из атома или даже обобществлению с другими атомами.

Наиболее точно ЭИ определяют из атомных спектров. Рассмотрим в качестве примера атом водорода. ЭИ — это та порция энергии $h\nu$, которую получает электрон при переходе из внешнего электронного слоя $n_1 = 1$ серии Лаймана за пределы атома ($n_2 = \infty$). Она составляет 13,6 эВ. То есть ЭИ водорода равна энергии электрона в основном состоянии водорода (см. (1.35)) с обратным знаком.

Таким образом, ЭИ или потенциальная энергия отрываемого электрона равна ионизационному потенциалу с обратным знаком.

Представляет интерес проследить за изменениями первой энергии ионизации I_1 с возрастанием атомного номера элементов. На рис. 1.18 эта зависимость представлена графически. Сразу видна общая периодичность данного свойства элементов. Если временно не обращать внимания на небольшие изменения энергии ионизации, то в целом заметно постепенное возрастание I_1 с увеличением атомного номера в пределах каждого периода. Так, в каждом периоде наименьшую энергию ионизации

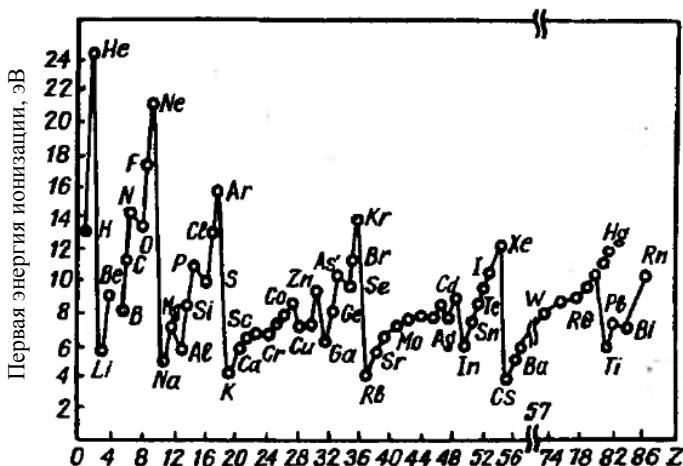


Рис. 1.18. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента

имеет щелочной металл, а наибольшую — благородный газ. Эта закономерность объясняется несколькими простыми соображениями. При движении слева направо вдоль одного периода происходит одновременное возрастание заряда ядра и увеличение числа электронов, компенсирующее возрастание заряда ядра. Однако новые электроны не полностью экранируют внешние электроны от действия ядра, что приводит к последовательному повышению эффективного заряда ядра. Например, внутренние $1s^2$ -электроны лития (атом лития имеет конфигурацию $1s^2 2s^1$) экранируют внешние $2s$ -электроны от действия ядра с зарядом $3+$ таким образом, что он испытывает действие эффективного заряда ядра, приблизительно равного $1+$. Для бериллия (с конфигурацией $1s^2 2s^2$) эффективный заряд ядра, действие которого испытывает каждый из внешних $2s$ -электронов, оказывается больше. В этом случае внутренние электроны хорошо экранируют внешние $2s$ -электроны от действия ядра с зарядом $4+$, эффективно снижая его почти на две единицы, но каждый из двух $2s$ -электронов лишь частично экранирует второй такой же электрон от действия ядра. По мере возрастания эффективного заряда внешний электрон всё труднее удаляется из атома. Неравномерное возрастание первой энергии ионизации в пределах каждого периода связано главным образом с повышением устойчивости полузаполненных подоболочек.

Для элементов одной группы или семейства наблюдается последовательное уменьшение энергии ионизации с возрастанием атомного номера. Например, для удаления электрона из атома лития требуется большая энергия, чем для удаления электрона из атома калия. Элементы одной вертикальной колонки периодической таблицы имеют одинаковую конфигурацию внешних электронов, но различаются значениями их главного квантового числа n . Возрастание главного квантового числа сопровождается увеличением среднего расстояния электронов от ядра. При увеличении среднего расстояния электрона от ядра притяжение между ними ослабевает и удаление электрона облегчается. Следовательно, если все остальные факторы остаются неизменными, при возрастании радиуса атома энергия ионизации уменьшается.

4.3. Сродство атомов к электрону

Сродством к электрону называют количество энергии, выделенное нейтральным газообразным атомом, находящимся в состоянии с наименьшей энергией, когда он присоединяет один электрон. Для нейтрального атома этот процесс можно представить уравнением



а для иона с зарядом $1+$ — уравнением

$$M^+(r) + e \rightarrow M(r). \quad (1.48)$$

Для большинства нейтральных атомов и всех положительно заряженных ионов присоединение электрона сопровождается выделением энергии, и поэтому сродство к электрону $E_{\text{ср}}$ имеет отрицательную величину. Уравнение (1.47) описывает процесс, обратный ионизации нейтрального атома. Таким образом, сродство к электрону тесно связано с энергией ионизации. Сродство к электрону для однозарядного положительного иона противоположно по знаку, но совпадает по величине с энергией ионизации соответствующего нейтрального атома.

При перемещении слева направо вдоль одного периода таблицы Д. И. Менделеева сродство к электрону принимает всё большие отрицательные значения (что соответствует увеличению способности атома притягивать электрон). Самые большие отрицательные значения сродства к электрону характерны для галогенов, элементов группы 7А. Галогены имеют конфигурацию внешних электронов вида ns^2np^5 . Добавление всего одного электрона приводит к образованию устойчивой конфигурации, характерной для атомов благородных газов. Атомы благородных газов, имеющие заполненные s - и p -подоболочки, не притягивают к себе дополнительного электрона; чтобы присоединить к ним электрон, нужно затратить энергию. Точно так же присоединение электрона к атомам щелочноземельных элементов группы 2А требует затраты энергии, поскольку в каждом из них имеется заполненная внешняя оболочка.

Сродство к электрону определить экспериментально значительно труднее, чем ионизационный потенциал, и оно определено не для всех элементов.

В табл. 1.7 указаны значения сродства к электрону для галогенов. Отметим, что в пределах семейства галогенов эти значения мало отличаются друг от друга. При переходе от фтора к йоду присоединяемый электрон поступает на p -орбиталь со всё большим значением главного квантового числа. Среднее расстояние электрона от ядра на этой орбитали тоже последовательно возрастает, а притяжение между электронами и ядром должно последовательно уменьшаться. Если бы не было никаких других факторов, фтор должен был бы иметь наибольшее сродство к электрону среди галогенов. Но размеры орбиталей, на которых находятся внешние электроны в атомах галогенов, при переходе от фтора к йоду последовательно увеличиваются. Отталкивание между находящимися на них электронами и добавляемым электроном с ростом атомного номера галогена должно поэтому уменьшаться. Таким образом, чем меньше притяжение добавляемого электрона к ядру, тем меньше и отталкивание между внешними электронами. В результате значения сродства к электрону

для всех галогенов оказываются довольно близкими друг к другу. Аналогичная закономерность проявляется и в значениях сродства к электрону для элементов других групп Периодической таблицы.

Таблица 1.7

Сродство к электрону для галогенов

Элемент	Образуемый ион	Сродство к электрону E , кДж/моль	Элемент	Образуемый ион	Сродство к электрону E , кДж/моль
H	H^-	-73	I	I^-	-295
F	F^-	-332	O	O^-	-141
Cl	Cl^-	-349	O	O^{2-}	+710
Br	Br^-	-325	S	S^{2-}	+375

Данные табл. 1.7 показывают, что присоединение одного электрона к атому кислорода приводит к высвобождению энергии, другими словами, к образованию более устойчивой частицы, чем изолированные друг от друга в исходном состоянии атом кислорода и электрон. Однако присоединение второго электрона с образованием иона O^{2-} требует затраты энергии, хотя оно и приводит к заполнению октета электронов вокруг ядра; это видно по положительному знаку величины сродства к электрону E . В данном случае, а также в случае S^{2-} отталкивание между электронами играет большую роль, чем притяжение электронов к ядру. Тем не менее подобные ионы часто встречаются в кристаллических веществах, где они стабилизируются электростатическим взаимодействием с катионами.

4.4. Электроотрицательность

Электронные пары, обобществляемые двумя различными атомами, при образовании молекул не обязательно распределяются между ними поровну. Можно представить себе два предельных случая обобществления электронных пар. В одном случае при образовании связи между двумя одинаковыми атомами, как в молекулах Cl_2 и N_2 , происходит строго равномерное распределение электронных пар. В другом предельном случае, примером которого может служить $NaCl$, вообще не приходится говорить об обобществлении электронов. Мы знаем, что в этом случае соединение лучше представить в виде ионов Na^+ и Cl^- . В сущности, $3s$ -электрон атома натрия полностью переходит к атому хлора. Характер связи в большинстве ковалентных соединений оказывается промежуточным между этими двумя предельными случаями. На практике связи классифицируют как ионные или ковалентные в зависимости от того, к какому из двух предельных случаев они ближе по своему характеру.

Для описания степени равномерности обобществления электронов атомами удобно пользоваться понятием «полярность связи». Если обобществляемые электроны равномерно распределяются между атомами, то они образуют неполярную связь. Если один из атомов сильнее притягивает обобществляемые электроны, чем другой, то между ними возникает полярная ковалентная связь. При очень большом различии в способности атомов притягивать электроны между ними образуется ионная связь.

В течение многих лет понятие электроотрицательности (ЭО) служило качественной мерой относительной способности атомов в молекуле притягивать к себе электроны. Учитывая, что эта способность атомов зависит от типа соединений, валентного состояния элементов, ЭО имеет условный характер. Однако ее использование полезно для объяснения типа химической связи и свойств соединений.

Количественная сторона электроотрицательности элементов получила развитие лишь в середине XX в. Основоположником этого направления является Лайнус Полинг. Исходя из того, что ионизационный потенциал и электронное сродство служат мерой способности присоединять или терять электроны, за ЭО элемента X можно принять сумму сродства к электрону $E_{\text{ср}}$ (ЭО) и ионизационного потенциала (I):

$$X = E_{\text{ср}} + I. \quad (1.49)$$

Л. Полинг ввел относительную шкалу электроотрицательности, приняв ЭО фтора, равной четырем.

Чем больше ЭО элемента, тем более вероятно превращение его атомов в отрицательный ион. Элемент, обладающий меньшей ЭО, проявляет более металлические свойства, чем элемент с большей ЭО. Электроотрицательность растет в периоде с ростом Z и уменьшается в группе с ростом Z .

Наименьшую электроотрицательность имеет франций ($X = 0,7$), наибольшую — фтор ($X = 4,0$). Следует отметить, что существует большое количество различных шкал электроотрицательностей, вычисленных из термохимии, геометрии атомов, спектрометрии и т. д.

Ниже приведены значения ЭО по Полингу, полученные из термохимических данных (табл. 1.8). Как видим, элементы с наиболее выраженными металлическими свойствами занимают левый нижний угол, а элементы с сильно выраженными неметаллическими свойствами занимают правый верхний угол.

Таким образом, ЭО показывает металлический или неметаллический характер того или иного элемента; ЭО служит также характеристикой ионности химической связи. При перемещении сверху вниз в каждой группе Периодической таблицы, за небольшими исключениями, наблюдается общее понижение электроотрицательности. Этого и следовало

ожидать, поскольку известно, что с возрастанием атомного номера элемента в пределах одной группы потенциалы ионизации, как правило, уменьшаются, а сродство к электрону при этом остается сравнительно постоянным.

Таблица 1.8

Электроотрицательность элементов по Полингу

H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0											C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5											Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	I 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La–Lu 1,0–1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

Разность электроотрицательностей двух элементов является мерой полярности связи между их атомами; чем больше эта разность, тем более полярна связь. Обобществляемая при образовании связи электронная пара сильнее смещена к более электроотрицательному атому. Например, разность электроотрицательностей элементов H и F равна $(4,0 - 2,2) = 1,8$. Следовательно, при образовании связи H–F обобществление электронов должно быть неравномерным (связь полярная), причем более электроотрицательный атом фтора притягивает к себе электронную плотность от атома водорода, в результате чего на атоме водорода возникает небольшой положительный заряд.

Вопросы для самоконтроля

1. Как менялось понимание атома с течением времени?
2. В чем различие понятий «частица» и «волна»?
3. Какая частица является носителем электричества?
4. Каковы размеры атома и его ядра?
5. Почему спектры атомов являются дискретными?
6. Сформулируйте постулаты Бора.
7. Каковы основные принципы квантовой механики?
8. Уравнение взаимосвязи массы и энергии.
9. Что такое волна де Бройля?

10. В чем состоит физический смысл неопределенности Гейзенберга?
11. Сформулируйте постулаты квантовой механики.
12. Что такое электронное облако?
13. Что такое квантовые числа?
14. Дайте понятие главного квантового числа.
15. Что характеризует побочное квантовое число?
16. Сформулируйте принцип Паули.
17. Какие существуют формы представления электронных состояний атомов?
18. Запишите последовательность заполнения электронных уровней.
19. Запишите электронную формулу кальция.
20. Какие электроны определяют химические свойства атома?
21. Сколько электронов на внешнем уровне кальция?
22. Почему у металлов наблюдаются общие свойства, называемые металлическими?
23. Почему свойства химических элементов меняются периодически?
24. Что такое атомный радиус?
25. Что такое энергия ионизации?
26. Каков характер изменения энергии ионизации в пределах одного периода химических элементов?
27. Как изменяется энергия ионизации в пределах одной группы химических элементов?
28. Что такое сродство к электрону?
29. Как изменяется сродство к электрону в пределах одного периода химических элементов?
30. Каков физический смысл понятия «электроотрицательность»?

Глава 2

Химическая связь и строение молекул

§ 1

Многоатомные частицы

Атомы большинства элементов могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов с образованием химических связей. В результате возникают более сложные системы — многоатомные частицы. Важнейшие типы многоатомных частиц — молекулы, молекулярные ионы и свободные радикалы, а также различные комплексы.

Молекула представляет собой устойчивую электронейтральную систему, состоящую из взаимодействующих электронов и нескольких ядер и способную к самостоятельному существованию. Устойчивость молекулы означает прежде всего то, что для ее разделения на атомы требуется затрата энергии.

Молекулы — это мельчайшие частицы *вещества*, на которые его можно разделить без потери химической индивидуальности, т. е. способности к определенным химическим превращениям. Например, водяной пар, воду или лед можно разделить на отдельные молекулы воды, каждая из которых представляет собой объединенные в единую прочную систему атом О и два атома Н. Атом О образует две химические связи — по одной с каждым из атомов Н.

Молекулы воды, как, впрочем, и молекулы любого другого вещества, также взаимодействуют между собой. Однако энергия, которую надо затратить на разделение молекул воды, даже в таком обладающем механической прочностью образовании, как лед, существенно ниже, чем энергия, необходимая для разрыва одной из химических связей в молекуле воды.

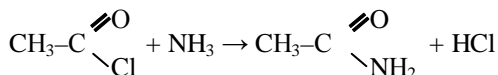
В отличие от молекул, молекулярные ионы — многоатомные частицы, несущие электрический заряд, сами по себе не могут образовывать

какое-либо вещество, так как между ними действуют силы электростатического отталкивания. Поэтому, например, существует ион аммония NH_4^+ , но не существует и не может существовать вещества аммония. Электростатическое отталкивание может быть скомпенсировано лишь одновременным присутствием эквивалентного числа отрицательно заряженных ионов, скажем, ионов Cl^- . Вместе с ионами Cl^- ионы NH_4^+ образуют вещество — хлорид аммония.

Для атомов элементов малых периодов периодической системы Д. И. Менделеева, равно как и для ряда элементов больших периодов, характерно образование определенного числа химических связей. Это число называется *валентностью*. Если в состав многоатомной частицы входит атом, образующий меньшее число химических связей, чем это соответствует его валентности, то говорят, что частица обладает свободной валентностью. Такие частицы называют *свободными радикалами*. При встрече двух свободных радикалов за счет их свободных валентностей между ними возникает новая химическая связь, и пара свободных радикалов превращается в молекулу. В силу этой тенденции к попарному объединению свободные радикалы, как правило, не могут образовать соответствующее вещество. Например, существует и хорошо изучен свободный радикал $\text{OH}\cdot$ (свободный гидроксил, точкой обозначено наличие свободной валентности), но не существует вещества гидроксила.

Термин «свободный радикал» происходит от применяемого в органической химии понятия радикала — некоторой части молекулы, являющейся носителем определенных свойств. Например, радикал $\text{OH}\cdot$ придает молекуле свойства спирта или в сочетании с группой $\text{C}=\text{O}$ свойства карбоновой кислоты (радикал COOH — карбоксил). Если же радикал тем или иным путем отделен от остальной части молекулы, то он становится свободным радикалом.

Вступая в химическую реакцию, молекулы теряют многие свои основные черты. Например, аммиак NH_3 — это основание, легко взаимодействующее с кислотами с образованием солей аммония. Если обработать аммиаком хлорангидрид уксусной кислоты, то образуется амид уксусной кислоты:



В данной формуле NH_2 — группа ацетамида, отличающаяся от аммиака всего на один атом H , мало чем напоминает по своим свойствам исходный аммиак, в частности, практически не реагирует с кислотами и не образует солей. Снова получить NH_3 из амида уксусной кислоты можно лишь с помощью достаточно жестких химических воздействий.

В некоторых случаях молекулы или молекулярные ионы могут объединяться в более сложные образования, сохраняя основные черты своего строения и способность выделяться в неизменном виде при определенных изменениях условий. Например, аммиак реагирует с ионами серебра, давая частицы $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Эти частицы в определенных условиях легко распадаются (диссоциируют) на исходный ион Ag^+ и молекулы аммиака. Такие образования в химии называются *комплексами*.

Образование столь многообразных типов многоатомных частиц определяется достаточно глубокими особенностями химической связи в них, поэтому изучение причин возникновения химической связи между атомами, ее механизма, строения молекул и других многоатомных частиц составляет центральную проблему химии.

Еще до создания квантовой механики в химии довольно четко были определены основные виды связей в химических соединениях, которые получили удовлетворительные объяснения с электронной точки зрения.

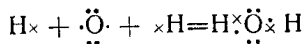
В 1916 г. немецкий ученый Вальтер Коссель, рассматривая различные соединения элементов периодической системы, обратил внимание, что, например, при взаимодействии галогенов и щелочных металлов атомы галогенов превращаются в отрицательно заряженные ионы с оболочкой инертных газов, а атомы металлов — в положительно заряженные ионы, также имеющие оболочки инертных газов. Противоположно заряженные ионы с устойчивыми электронными оболочками, например Na^+ и Cl^- , удерживаются вместе силами электростатического притяжения и образуют связь, которую мы теперь называем *электровалентной*, или *ионной*. Положительно заряженный ион при этом проявляет положительную валентность, равную числу единиц заряда, а отрицательно заряженный — отрицательную, по величине равную числу единиц отрицательного заряда.

Аналогичные идеи в том же 1916 г. были высказаны американским химиком Гилбертом Льюисом, который рассматривал атом состоящим из положительно заряженного остова, включающего ядро атома и внутренние электроны, и внешней оболочки. Он предположил, что внешние электроны располагаются условно по углам куба, окружающего атомный остов. Если не все углы куба заняты электронами, то такая оболочка является неустойчивой и атом стремится отдать или присоединить электроны, чтобы образовать устойчивый октет (оболочку из восьми электронов).

Кроме идеи об устойчивых октетах, Г. Льюис применительно к неионным соединениям выдвинул положение об образовании химической связи между атомами за счет электронных пар. В этом случае каждый атом предоставляет для образования пары по одному электрону, причем электронная пара находится в общем пользовании. Позже американский физикохимик И. Лангмюр назвал химическую связь, возникающую при спаривании электронов, *ковалентной*. В этом случае число пар электро-

нов, которое образовывал один из атомов с другими атомами, приравнивалось валентности элемента.

Например, образование молекулы воды, согласно точке зрения Льюиса — Лангмюра, происходит следующим образом:



Здесь точками обозначены электроны кислорода, а крестиками — электроны водорода. Следует понимать, что разные обозначения электронов разных атомов чисто условны (для наглядности), так как электроны в атомах неразличимы. Поскольку кислород образует две совместные пары, то валентность его равна двум; валентность водорода равна единице.

В молекуле аммиака азот образует с атомами водорода три общие электронные пары, поэтому валентность его равна трем:



Электронная теория Косселя — Льюиса — Лангмюра охватывала большое число простых веществ, но не смогла объяснить химическую связь в многочисленном классе комплексных соединений. Она не давала ответа на основной вопрос, который вытекал из самого существа теории: почему октет электронов является устойчивым, а ковалентная связь образуется за счет пары электронов?

§ 2

Квантовая химия. Два метода интерпретации химической связи

2.1. Уравнение Шрёдингера для молекул

Последовательная теория химической связи распространяет закономерности микромира, установленные для атомов и изложенные в предыдущей главе, на более сложную систему — молекулу и другие многоатомные частицы. Эта теория объясняет, какие силы действуют между атомами, как атомы объединяются в молекулы, что обеспечивает устойчивость образовавшейся сложной частицы (то же относится к кристаллам, жидкостям и другим телам). Эта теория объясняет опытные факты, лежащие в основе классического понятия валентности, и наряду с этим

существование и устойчивость многочисленных соединений, не укладывающихся в привычные рамки классических структурно-химических представлений. Эта теория разрабатывает единые методы расчета молекулярных спектров, а также решает другие химические задачи.

Фундамент непротиворечивой теории химической связи был заложен в 1927 г. немецкими учеными В. Гейтлером и Ф. Лондоном. Выполняя на основе квантовой механики расчет свойств молекулы водорода, они показали, что природа химической связи электронная, никаких особых сил химического взаимодействия, помимо электрических, не существует. Действующие в молекуле между ядрами и электронами гравитационные и магнитные силы пренебрежимо малы по сравнению с электрическими. Это было началом квантовой химии. Таким образом, приложение квантовой механики к решению химических задач (прежде всего химической связи) получило название *квантовой химии*.

Способ рассмотрения молекул в квантовой химии тот же, что и атомов в атомной физике (см. гл. 1): должно быть составлено соответствующее уравнение движения Шрёдингера и найдены его решения, которые дают уровни энергии молекулы (E) и вероятности распределения электронных облаков в пространстве (ψ).

Кроме того, принимается (приближение Борна — Оппенгеймера), что электронная энергия для молекулы не зависит от координат ядер, а только от фиксированного расстояния R между ними (рис. 2.1), т.е. рассматриваются лишь изменения координат электронов.

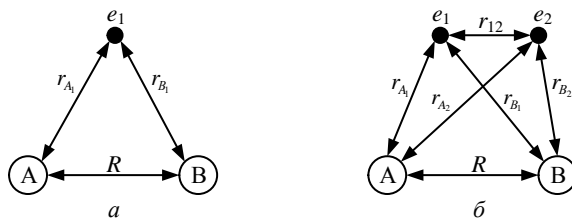


Рис. 2.1. Молекулярный ион H_2^+ (а) и молекула H_2 (б):

A и B — ядра; e_1 и e_2 — электроны

Простейшая из молекул — молекулярный ион H_2^+ — содержит один электрон и два ядра. Для одного электрона в поле двух ядер (ион H_2^+) уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\nabla\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0. \quad (2.1)$$

Для молекулярного иона H_2^+ потенциальная энергия U (с учетом рис. 2.1)

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{R} \right) \quad (2.2)$$

включает притяжение электрона 1 к ядрам A и B (первые два члена) и отталкивание ядер (ядра A и B у H_2^+ совершенно одинаковы — это протоны). С учетом (2.2) уравнение Шрёдингера для иона H_2^+ принимает вид

$$\nabla\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right) \right) \psi = 0, \quad (2.3)$$

где ψ — одноэлектронная волновая функция (собственная функция Шрёдингера для системы с одним электроном). Индексы «эл.мол» при E и ψ опущены для упрощения записи.

Состояние молекулы H_2 описывается уже двухэлектронной функцией ψ , зависящей от координат двух электронов (рис. 2.1, б).

Многоэлектронными будут и волновые функции более сложных молекул. Уравнение Шрёдингера для молекулы H_2 имеет вид

$$\nabla_1\psi + \nabla_2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (2.4)$$

Индексы 1 и 2 при операторах Лапласа указывают, что волновая функция молекулы ψ дифференцируется по координатам первого (∇_1) и второго (∇_2) электронов. Усложнится и выражение для потенциальной энергии:

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r_{A_1}} + \frac{e^2}{r_{B_1}} + \frac{e^2}{r_{A_2}} + \frac{e^2}{r_{B_2}} - \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R} \right). \quad (2.5)$$

В (2.5) первые четыре члена обозначают потенциальную энергию притяжения электронов 1 и 2 к ядрам A и B соответственно, пятый член — потенциальную энергию взаимного отталкивания электронов 1 и 2, последний член — энергию отталкивания ядер. Аналогично строится уравнение Шрёдингера и для многоатомных молекул. В уравнениях (2.3) и (2.4) используется координатная молекулярная функция ψ .

Для молекулы, как и для атома, точное решение уравнения Шрёдингера возможно лишь для системы, содержащей один электрон, например для молекулярного иона H_2^+ . Уже для молекулы H_2 в выражении (2.5) появляется член e^2/r_{12} (энергия электронного отталкивания), зависящий от координат двух электронов, и точное решение невозможно. Однако принципиальный ответ о природе химической связи можно получить и при помощи приближенных методов решения волнового уравнения.

Вариационный метод. Один из широко применяемых при рассмотрении теории химической связи приближенных методов решения уравнения Шрёдингера — вариационный метод. Здесь коротко излагается его сущность.

Уравнение Шрёдингера (1.1) может быть представлено в так называемой операторной форме. Для этого разделим все члены уравнения на $8\pi^2 m/h^2$ и перегруппируем члены. Получим

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi.$$

Сумма двух действий, производимых над функцией ψ в левой части, — дифференцирование и умножение, может быть записана с помощью оператора H :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U,$$

который называют оператором энергии, оператором Гамильтона или *гамильтонианом*.

Уравнение приобретает лаконичную форму:

$$H\psi = E\psi. \quad (2.6)$$

По такому же принципу строится оператор Гамильтона для многоатомных систем, например для молекулы H_2 :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U. \quad (2.7)$$

Умножим обе части уравнения Шрёдингера $H\psi = E\psi$ на функцию ψ^* , комплексно сопряженную с волновой функцией:

$$\psi^* H \psi = E \psi^* \psi. \quad (2.8)$$

Если ψ — действительная функция, то $\psi^* = \psi$. (Левую сторону уравнения (2.6) нельзя записать аналогично правой в виде $H\psi^*\psi$, так как H — оператор, а не число, как E .) Возьмем интеграл от обеих частей уравнения (2.8) по всему пространству (dr), причем E как постоянную величину вынесем за знак интеграла:

$$\int \psi^* H \psi dr = E \int \psi^* \psi dr.$$

Отсюда

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dr}{\int \psi^* \psi dr}. \quad (2.9)$$

Если функция ψ нормирована (см. гл. 1), то знаменатель обращается в единицу и

$$E = \int \psi^* H \psi dr. \quad (2.10)$$

Если известно точное выражение для ψ , энергия системы может быть рассчитана по (2.9) или (2.10). Однако обычно неизвестны ни ψ , ни E либо неизвестна ψ . Тогда для отыскания ψ и E пользуются вариационным принципом: подставив в (2.9) или (2.10) вместо истинной функции приближенную к ней, так называемую пробную функцию $\psi_{\text{пробн}}$, получают отвечающее ей значение E . Оно обязательно будет не ниже (в алгебраическом смысле) значения энергии основного состояния системы E_0 :

$$E \geq E_0. \quad (2.11)$$

Это положение имеет строгое доказательство. Задача сводится, таким образом, к нахождению минимума E в уравнении (2.9). Обычно используют модификацию вариационного метода — метод Релея — Ритца или метод линейных комбинаций¹. Здесь пробная функция представляет собой линейную комбинацию линейно-независимых базисных функций f

¹ Линейная комбинация — комбинация посредством двух действий: умножения каждой из функций на число и последующего алгебраического сложения. Линейно-независимые функции — такие, линейная комбинация которых обращается тождественно в нуль (кроме $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$).

с независимыми параметрами c_1, c_2, \dots, c_n , например, атомных волновых функций f_i .

$$\Psi_{\text{пробн}} = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n. \quad (2.12)$$

Параметры c_1, c_2, \dots, c_n неизвестны, их можно варьировать, добиваясь такого значения $\Psi_{\text{пробн}}$, при котором выражение (2.12) достигает минимума. Условие минимума при наличии n независимых параметров в (2.12) приводит к системе из n уравнений и дает не одно значение E , а n значений E_1, E_2, \dots, E_n и отвечающие им n волновых функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$.

Каждой ψ_i отвечает свой набор параметров c_i . Самое низкое из значений энергии E_i наиболее близко к истинному значению энергии основного состояния, а ψ_i — к истинной волновой функции. Остальные E_j и ψ_j относятся к более высоким, возбужденным состояниям.

Увеличивая число слагаемых в (2.12), принципиально можно при помощи ЭВМ получить значения ψ и соответствующие им E , сколь угодно близкие к истинным.

Число базисных функций (типа (2.12)) нельзя увеличивать до бесконечности. Поэтому останавливаются на конечном базисном наборе, который приводит к приближенным решениям.

2.2. Волновая функция Гейтлера — Лондона для молекулы H_2

Работа Вальтера Гейтлера и Фрица Лондона (1927) была основополагающей в области применения квантовой механики к химии, т. е. в области теории строения молекул. Эти ученые впервые нашли приближенное решение уравнения Шрёдингера для молекулы H_2 , подойдя к ней как к системе, состоящей из двух атомов водорода. Используемая ими приближенная функция для молекулы H_2 строилась из атомных орбиталей $1s$ каждого атома водорода. В нулевом приближении принято, что волновая функция молекулы ψ представляет комбинацию волновых функций $\psi_A(1)$ и $\psi_B(2)$ *изолированных* атомов, удаленных на бесконечность. В этом случае электрон (1) связан с ядром A , а электрон (2) — с ядром B . Волновая функция, одновременно отражающая факт связи каждого электрона со своим ядром, должна выражаться произведением

$$\psi_1 = \psi_A(1)\psi_B(2). \quad (2.13)$$

Поскольку электроны являются тождественными, то их можно поменять местами, что равносильно перемене мест ядер A и B , которые также являются тождественными. Волновая функция, когда электрон (1) связан с ядром B , а электрон (2) — с ядром A , будет

$$\psi_2 = \psi_A(2)\psi_B(1). \quad (2.14)$$

При сближении атомов их волновые функции возмущаются (пре-терпевают изменения), поэтому для описания молекулы водорода необходимо найти возмущенные функции. Однако можно пойти по другому пути, используя теорию возмущений. В этом случае принимается, что при сближении атомов происходит изменение энергии $E(r)$, а волновые функции остаются невозмущенными.

Таким образом, более общая функция нулевого приближения, учитывающая возмущения при сближении атомов (*функция Гейтлера — Лондона*) есть линейная комбинация функций (2.13) и (2.14):

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1). \quad (2.15)$$

Если теперь выражение (2.15) для волновой функции ψ подставить в уравнение Шрёдингера (2.9) или (2.10) и решить его относительно E , получим зависимость энергии молекулы H_2 от расстояния r между сближающимися атомами водорода (рис. 2.2, кривая 1). Заметим, что эта кривая отвечает образованию молекулы H_2 из атомов H с антипараллельными спинами электронов.

В. Гейтлер и Ф. Лондон нашли, что минимуму потенциальной кривой отвечает энергия связи $E(H_2) = 3,27$ эВ и межъядерное расстояние $r(H_2) = 0,8 \cdot 10^{-10}$ м (экспериментальные значения $E(H_2) = 4,75$ эВ и $r(H_2) = 0,74142 \cdot 10^{-10}$ м). Учитывая грубость использованного приближения для волновой функции, результаты следует считать вполне удовлетворительными.

Значение работы В. Гейтлера и Ф. Лондона чрезвычайно велико. Во-первых, они показали, что уравнение Шрёдингера справедливо не только для атома, но и для молекулы, т. е. является фундаментальным. Во-вторых, было установлено, что химическая связь имеет электрическую природу, поскольку в уравнении Шрёдингера в качестве потенциальной энергии рассматривалась только энергия электростатического взаимодействия ядер и электронов (см. уравнение (2.5)), а результаты расчета вполне согласуются с опытом.

Как показали Гейтлер и Лондон, из (2.15) следует, что электронная плотность в области между ядрами в молекуле H_2 выше, чем простое на-

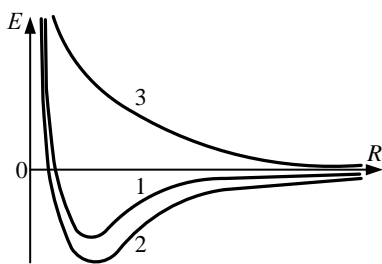


Рис. 2.2. Изменение энергии сближающихся атомов водорода $E = f(R)$: 1 — расчетная кривая (Гейтлер и Лондон); 2 — экспериментальная зависимость; 3 — расчет для электронов с параллельными спинами

ложение электронной плотности атомов. Эта повышенная плотность электронного заряда между ядрами удерживает их вместе, поскольку пребывание двух электронов в поле двух ядер энергетически выгоднее нахождения каждого из них в поле одного ядра. Пара электронов, ставшая общей двум ядрам, обуславливает химическую связь в молекуле (рис. 2.3). Так как функция (2.15) симметрична¹, то из принципа Паули следует, что образование молекулы H_2 с такой функцией возможно, только если спины электронов антипараллельны.

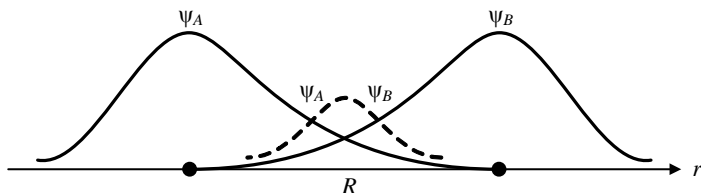


Рис. 2.3. Наложение волновых функций в молекуле водорода

Если два атома имеют электроны с параллельными спинами, то система должна описываться другой координатной волновой функцией (антисимметричной):

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1), \quad (2.16)$$

которая после подстановки в уравнение Шрёдингера дает зависимость $Ef(r)$, показанную на рис. 2.2 кривой 3. При этом электронная плотность между ядрами понижена, вследствие чего возникает отталкивательное состояние и молекула H_2 не образуется.

Возвращаясь к функции Гейтлера — Лондона, можно отметить, что, помимо зафиксированных в ней комбинаций волновых функций электронов с атомами (уравнения (2.15) и (2.16)), может существовать определенная вероятность того, что оба электрона окажутся на одной атомной орбитали. Волновые функции, описывающие такое состояние, могут иметь вид $\psi_A(1)\psi_A(2)$ и $\psi_B(1)\psi_B(2)$. Вследствие того, что ψ_A и ψ_B формально идентичны, нельзя предпочесть одну из них другой. Поэтому следует использовать обе в соответствии с приведенным ниже уравнением:

$$\psi_{\text{ион}} = \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2). \quad (2.17)$$

¹ Симметрия волновой функции — неизменность (симметричная) ψ от перестановки местами частиц с целым спином или зависимость (антисимметричная) от перестановки частиц с полуцелым спином.

Волновая функция Гейтлера — Лондона (2.15) названа $\psi_{\text{ков}}$ (ковалентной), потому что она констатирует принадлежность электронной пары обоим атомам в равной мере, поскольку они идентичны. Аналогично функцию (2.17) можно назвать ионной $\psi_{\text{ион}}$, так как она представляет собой состояние, в которое вносят свой вклад иные формы связи. Объединить уравнения (2.15) и (2.17) можно следующим образом:

$$\psi = (1 - 2\lambda + 2\lambda^2)^{-1/2} [(1 - \lambda)\psi_{\text{ков}} + \lambda\psi_{\text{ион}}], \quad (2.18)$$

где λ — коэффициент смешения, который показывает, в какой мере ионная волновая функция смешана с ковалентной волновой функцией. Подставив ψ (уравнение (2.18)) в уравнение Шрёдингера, определяют, как и ранее, изменение энергии (E) с расстоянием (r) между атомами. Необходимо выполнить большое число утомительных вычислений (например, вариационным методом), чтобы определить, какое значение λ дает лучшее (т. е. наименьшее) значение энергии. Оно оказалось примерно равным $1/5$, что дает новое значение минимума энергии H_2 , равное $4,10$ эВ. Это значительно ближе к экспериментальному ($4,75$ эВ), чем с использованием уравнения (2.15).

Итак, связь в молекуле H_2 по существу описана следующим образом. Волновые функции орбиталей двух одноэлектронных атомов ψ_A и ψ_B были объединены в новую волновую функцию одновременно двух электронов: $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$. Эту операцию называют спариванием электронов. Она лежит в основе метода валентных связей (ВС). Можно установить общее правило, заключающееся в том, что только в том случае, когда происходит спаривание спинов, возникают силы притяжения и, следовательно, образуется электронная пара связи.

Очевидно, что эти принципы можно использовать для описания разных химических связей. Они представляют собой льюисовскую теорию электронных пар в терминах квантовой механики.

2.3. Метод валентных связей. Ковалентная связь

При разработке теории химической связи и строения молекул в начале 1930-х гг. возникли и затем развивались два метода:

– метод валентных связей, или ВС-метод (разрабатывался Л. Полингом, Дж. Слейтером и другими на основе работы В. Гейтлера и Ф. Лондона);

– метод молекулярных орбиталей, или МО-метод (развивался Р. Маллиkenом, Ф. Хундом, Э. Хюккелем и др.).

В высших своих приближениях они приводят к практически одинаковым результатам, достигаемым, однако, разной ценой. В более простых приближениях каждый из них обладает преимуществами в описании одних явлений и недостатками при описании других.

В ВС-методе «...полагают, что каждая молекула составлена из атомов, и для объяснения электронного строения молекулы применяют атомные орбитали составляющих ее атомов. Подобное приближение... диаметрально противоположно МО-методу, рассматривающему в своей наиболее общей форме каждую молекулу как самостоятельное целое, а не простую совокупность атомов» (Р. Малликен).

В методе валентных связей результаты работы В. Гейтлера и Ф. Лондона обобщены и распространены на многоатомные молекулы, т. е. характерные черты двухэлектронной связи в молекуле водорода перенесены на связи в многоатомных молекулах типа CH_4 и др.

Метод валентных связей базируется на следующих положениях.

1. При образовании химической связи происходит перекрывание волновых функций электронов и между взаимодействующими атомами увеличивается плотность электронного облака, что приводит к уменьшению энергии системы.

2. Химическая связь образуется парой электронов с противоположными спинами, локализованной (сосредоточенной) между двумя атомами (теория локализованных пар).

3. Число связей, образуемых данным атомом с другими атомами (валентность), равно числу неспаренных электронов внешней электронной оболочки в основном или возбужденном состоянии.

4. Направленность валентности определяется фиксированным положением в пространстве атомных орбиталей центрального атома, участвующего в образовании связи.

5. Характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяются типом перекрывания атомных орбиталей.

В методе ВС предполагается, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность. Электронная пара заселяет орбиталь то одного, то другого атома.

Метод ВС по сути представляет собой современную трактовку теории ковалентной химической связи, сформулированной Г. Льюисом. Представление о локализованных парах электронов — это квантово-механический аналог более ранней идеи о связи как о паре электронов, общей двум атомам.

Электронная структура молекулы значительно отличается от электронной структуры образующих ее атомов, например сферической симметрии АО атомов водорода, так как электронная пара постоянно меняет свое положение относительно двух ядер в молекуле. Электронная пара в молекуле водорода находится на более низком энергетическом уровне, чем уровень электронов в атоме водорода.

Изменения претерпевает электронная структура внешних оболочек и подоболочек атомов, которая в основном и определяет природу и свойства атомов, поэтому в образовавшейся молекуле атомы с исходной элек-

тронной структурой не существуют. У атомов в молекуле сохраняются лишь электронные конфигурации внутренних электронных оболочек, не перекрывающихся при образовании связей. Это обстоятельство (возмущенные состояния атомных функций ψ) уже отмечалось при рассмотрении образования молекулы H_2 из атомов с использованием функции Гейтлера — Лондона (§ 2.2).

2.3.1. Резонанс

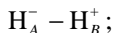
В отличие от статических электронных пар в теории Льюиса — Лангмюра, в методе Гейтлера — Лондона принимается, что электронная пара может быть смещена к одному из атомов, т. е. электронная пара является динамичной. Это существенное положение, отражающее квантовые закономерности, приводит к тому, что мы должны при описании молекулы принять не одну, а несколько валентных схем (резонансные структуры), каждая из которых реализуется с определенной вероятностью. Этот вопрос мы уже затрагивали, обсуждая возможность учета других нековалентных типов связи (в частности, ионной) при описании молекулы H_2 (§ 2.2, уравнение (2.17)). Рассмотрим это положение метода ВС более подробно.

Обычно ограничиваются выбором небольшого числа схем, которые отражают существенные свойства молекул. Например, в случае простейшей молекулы водорода выбирают следующие валентные схемы:

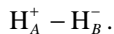
1) электронная пара в равной мере принадлежит обоим ядрам атомов A и B :



2) электронная пара смещена к ядру атома A :



3) электронная пара смещена к ядру атома B :



Суть концепции резонанса заключается в том, что действительное электронное состояние молекулы представляется как резонансный гибрид нескольких структур или что последние находятся в резонансе одна с другой. Следует понимать, что молекула H_2 никогда не имеет ни одной из трех изображенных структур. Взятые сами по себе, они являются плодом воображения, но, как было показано в разделе 2.2, можно получить

удовлетворительное описание молекулы в предположении, что она существует в состоянии, которое является гибридом нескольких структур в определенном соотношении.

Молекула двуокиси углерода может быть описана при помощи следующих валентных схем: 1) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; 2) $\overset{+}{\text{O}} \equiv \text{C} - \bar{\text{O}}$; 3) $\bar{\text{O}} - \text{C} \equiv \overset{+}{\text{O}}$. Описание сложных молекул может быть выполнено на основе большего числа схем.

Каждая валентная схема характеризуется волновой функцией ψ , позволяющей определять вероятность, с которой реализуется данная валентная схема, а также энергию молекулы в этом состоянии. Очевидно, что волновая функция молекулы должна представлять линейную комбинацию волновых функций, описывающих каждую валентную схему. Например, волновая функция молекулы двуокиси углерода будет представлять линейную комбинацию трех волновых функций, соответствующих трем валентным схемам, приведенным выше:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3, \quad (2.19)$$

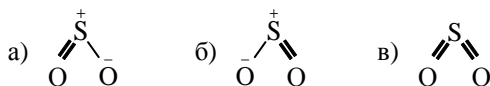
где c — коэффициент пропорциональности.

В разделе 2.2 показано, что при использовании вместо обычного выражения $\psi_{\text{ков}}$ нормированной функции $(1 - \lambda)\psi_{\text{ков}} + \lambda\psi_{\text{ков}}$ для молекулы H_2 можно получить меньшее и более близкое к экспериментальному значение энергии системы. Если использовать $\psi_{\text{ион}}$ самостоятельно, то получим чрезвычайно высокое значение энергии. Однако *линейная комбинация* этих двух величин приводит к значению энергии, которая меньше, чем величины энергии для каждого слагаемого отдельно. Величину, на которую энергия смешанного состояния меньше энергии более устойчивого из двух простых состояний, называют *энергией резонанса*. Она, естественно, появляется при решении волнового уравнения.

При таких приближенных подходах к описанию свойств молекулы возможен некоторый произвол в выборе валентных схем и, следовательно, волновых функций. Чтобы исключить его, выбирают такие структуры, которые удовлетворяют следующим требованиям.

1. Различные структуры должны иметь одинаковое относительное расположение ядер. Например, молекулу закиси азота N_2O можно изобразить тремя структурами: а) $\text{N}-\text{O}-\text{N}$; б) $\bar{\text{N}} = \overset{+}{\text{N}} = \text{O}$; в) $\text{N} \equiv \bar{\text{N}} - \bar{\text{O}}$, в каждой из которых кислород двухвалентен. Однако структура (а) отличается от структур (б) и (в) относительным расположением ядер, поэтому либо структура (а), либо структуры (б) и (в) должны быть исключены. Из спектроскопических данных следует, что в молекуле N_2O атомы азота расположены рядом. Следовательно, для описания молекулы закиси азота должны быть приняты структуры (б) и (в), но не (а).

2. Различные валентные структуры должны не слишком различаться по энергии. Так, для молекулы SO_2 первому условию удовлетворяют три структуры:



При этом структура (в) обладает меньшим запасом энергии, чем структуры (а) и (б).

3. Число неспаренных электронов в каждой структуре должно быть одинаковым. Так, две структуры этилена — $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ — несовместимы, так как отличаются числом неспаренных электронов.

На волновые функции накладываются следующие ограничения:

1) каждая из составляющих волновых функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ должна соответствовать наименьшему значению энергии;

2) волновые функции должны перекрываться на значительном протяжении;

3) волновые функции должны иметь одинаковую симметрию относительно оси молекулы.

Метод валентных связей является приближенным. Однако в основе его лежат квантово-механические представления, подтвержденные экспериментом. Основное положение этого метода, согласно которому химическая связь обусловлена электронной парой, представляет собой не гипотезу, как в теории Льюиса — Лангмюра, а результат, полученный на основе приближенного решения. Последнее рассмотрено в разделе 2.2 на примере молекулы водорода.

2.3.2. Перекрывание атомных орбиталей

Процесс образования химической связи в методе ВС интерпретируется как перекрывание орбиталей неспаренных электронов взаимодействующих атомов. Согласно теории валентных связей в приложении к молекулам, однократно заселенная орбиталь атома может перекрываться с орбиталью другого атома, содержащей также один электрон, что приводит к образованию области перекрывания, где вероятность найти оба электрона очень велика. Таким образом, увеличенная в этой области электронная плотность создает электростатическое притяжение, удерживающее вместе два ядра. С другой стороны, это можно представить как смешение двух орбиталей, т. е. их объединение, что приводит к образованию орбитали локализованной связи, охватывающей два ядра и содержащей электронную пару, которая осуществляет ковалентную связь между ядрами. Так как орбитали имеют определенную геометрическую

форму и их перекрывание происходит в заданном направлении, ковалентная связь направлена в пространстве.

Количественной характеристикой степени перекрывания волновых функций может служить так называемый интеграл перекрывания (S):

$$S = \left| \int \psi_1 \psi_2 \right|, \quad 0 < S < 1. \quad (2.20)$$

По мере сближения ядер возникает область, в которой ψ_1 и ψ_2 одновременно имеют отличные от нуля значения. Тем самым и их произведение отличается от нуля. Область пространства, где произведение ψ_1 и ψ_2 двух орбиталей существенно отличается от нуля, называется областью перекрывания орбиталей (рис. 2.4).

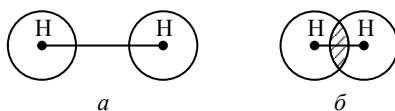


Рис. 2.4. Взаимодействие атомных орбиталей атомов водорода:
a — неперекрывающиеся орбитали; *б* — перекрывающиеся орбитали

Этот интеграл появляется естественным путем в процессе решения уравнения Шрёдингера для молекулы водорода. Весьма часто необходимо оценить величину S . Это можно сделать подстановкой ψ_1 и ψ_2 в уравнение (2.20) в виде функций пространственных координат относительно ядер атомов и затем последующим интегрированием.

Очевидно, что интеграл перекрывания — хороший критерий прочности связи. Действительно, чем больше две связывающие орбитали перекрываются, тем больше концентрируются связывающие электроны между ядрами, вследствие чего уменьшается взаимное отталкивание ядер и заодно возрастают силы притяжения между электронами и ядрами. Конечно, лучшим теоретическим критерием прочности связи является энергия, освобождающаяся при образовании связи. Однако из предыдущего ясно, что даже в случае молекулы H_2 требуются довольно длительные и трудоемкие расчеты, чтобы получить даже приближенное значение этой энергии. В большинстве случаев, когда не требуется большой точности, критерий степени перекрывания атомных орбиталей S более предпочтителен.

Следует отметить, что интеграл перекрывания может принимать и отрицательные значения. Но этот случай не связан с образованием химической связи. При $S < 0$ между ядрами наблюдается не повышение, а *понижение электронной плотности*. Это увеличивает отталкивание между ними, и они отходят друг от друга.

Качественный характер перекрывания можно определить исследованием простых моделей атомных орбиталей. В зависимости от симмет-

рии электронных облаков, в результате перекрывания которых образуется химическая связь, суммарное электронное облако молекулы будет иметь различную симметрию, в соответствии с которой выделяют три вида связи: σ -, π -, δ -связь.

σ -связь. Связь, образованная перекрыванием атомных орбиталей по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью. Сигма-связь может возникать при перекрывании s -орбиталей (рис. 2.5, *а*), s - и p -орбиталей (рис. 2.5, *б*), p -орбиталей (рис. 2.5, *в*), d -орбиталей (рис. 2.5, *г*), а также d - и s -орбиталей, d - и p -орбиталей и f -орбиталей друг с другом и другими орбиталями. Сигма-связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентровой связью.

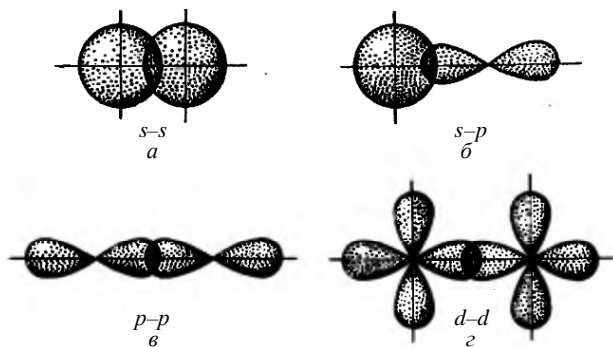


Рис. 2.5. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей

π -связь. Связь, образованная перекрыванием атомных орбиталей по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрытия), называется π -связью. Пи-связь может образовываться при перекрывании p - p -орбиталей (рис. 2.6, *а*), p - d -орбиталей (рис. 2.6, *б*), d - d -орбиталей (рис. 2.6, *в*), а также f - p -, f - d - и f - f -орбиталей.

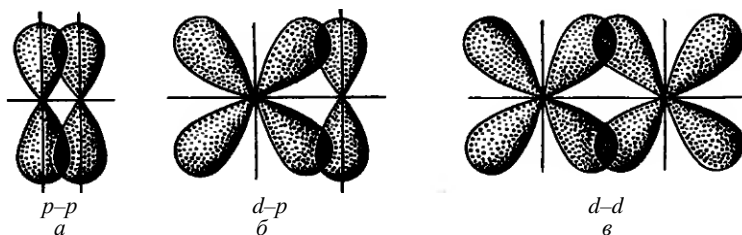


Рис. 2.6. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π -связей

δ-связь. Связь, образованная перекрыванием d -орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется δ -связью (рис. 2.7). Такое возможно, когда в образовании δ -связи участвуют d_{xy} - d_{xy} -, d_{xz} - d_{xz} - и d_{yz} - d_{yz} -электроны.

Соответственно, s -элементы могут образовывать только σ -связи; p -элементы — σ - и π -связи; d -элементы — σ -, π - и δ -связи; f -элементы — σ -, π -, δ - и еще более сложные связи. По причине меньшего перекрывания атомных орбиталей прочность π - и δ -связей ниже, чем у σ -связей.

Кроме простых σ -связей существуют кратные (двойные и тройные) связи, образующиеся при наложении σ -, π -, δ -связей. *Кратность ковалентной связи* в методе ВС — число общих электронных пар (число связей) между каждой парой атомов: одинарная — одна пара, двойная — две пары, тройная — три пары.

При наложении π -связи на σ -связь образуется двойная связь (например, в молекулах кислорода, этилена, диоксида углерода). Кратная связь изображается двумя черточками: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, однако суммарная энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи (табл. 2.1). При наложении двух π -связей на σ -связь возникает тройная связь (например, в молекулах азота, ацетилена, оксида углерода). Тройная связь изображается тремя черточками: $\text{N}\equiv\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{C}\equiv\text{O}$. Энергия тройной связи выше, а длина связи ниже, чем энергии и длины простой и двойной связей (табл. 2.1).

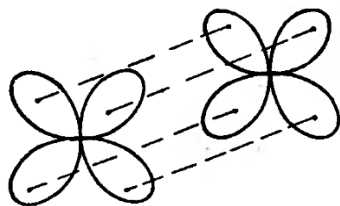


Рис. 2.7. Направления перекрывания d -орбиталей при образовании δ -связей

Таблица 2.1

Энергии ($E_{\text{св}}$) и длины ($l_{\text{св}}$) некоторых химических связей

Связь	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	$l_{\text{св}}$, нм	Связь	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	$l_{\text{св}}$, нм
H-F	536	0,092	C-C	348	0,154
H-Cl	432	0,128	$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$	614	0,134
H-Br	360	0,142	O=O	495	0,121
H-I	299	0,162	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	839	0,120
H-N	436	0,074	C≡O	1040	0,113
H-S	380	0,134	N≡N	940	0,110

На рис. 2.8 показана схема связей в молекуле азота.

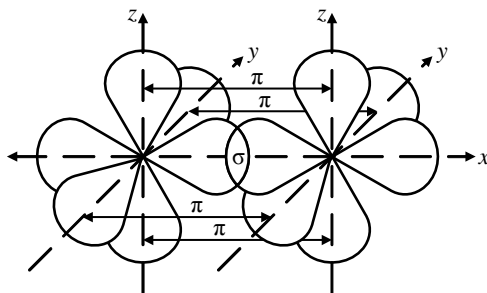
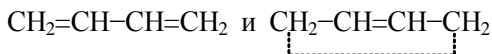


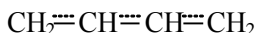
Рис. 2.8. Схема связей в молекуле азота

Электронная формула атома азота имеет вид $1s^2 2s^2 2p^3$. Конфигурация валентных электронов $2s^2 2p^3$. В данном случае участниками процесса взаимодействия являются три неспаренных p -электрона каждого атома азота. Три p -орбитали каждого атома азота располагаются в пространстве взаимно перпендикулярно — по соответствующим осям декартовой системы координат. Те орбитали разных атомов азота, которые оказываются ориентированными по одной и той же оси, перекрываются σ -способом, а те орбитали, которые в силу своего расположения оказываются взаимно параллельными, — π -способом. В итоге между атомами азота осуществляются трехкратное связывание: σ -связь + две π -связи, что способствует тройной ковалентной связи в этой молекуле: $N \equiv N$.

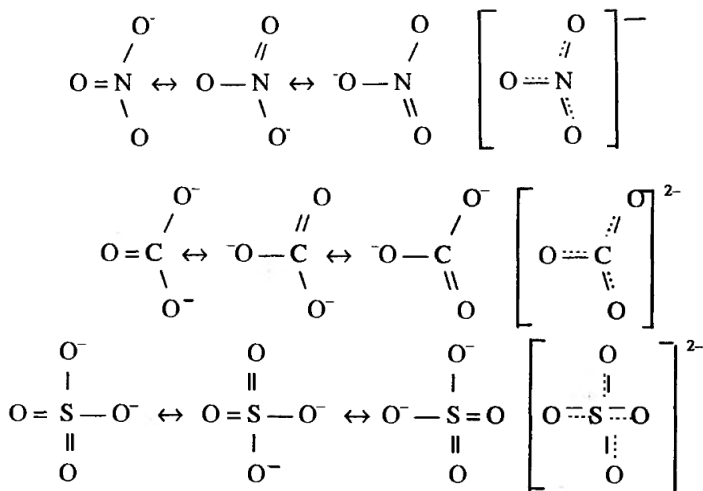
В некоторых молекулах и ионах, содержащих двойные связи, π -связи являются делокализованными, т. е. охватывающими не два атома, а часть или целые молекулы или ионы. Например, структура молекулы 1,3-бутадиена может быть записана в двух формах:



В действительности в чистом виде не существует ни та, ни другая структура, а гибридная структура, в которой π -электроны принадлежат не двум конкретным атомам, а всей молекуле в целом. π -связи в молекулах или ионах, у которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называются *делокализованными связями*, обозначаемыми пунктиром:



Приведенная структура называется *резонансной*. Другими примерами соединений с делокализованными связями, являются, например, ионы NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .



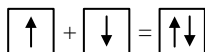
Выше была рассмотрена классификация химических связей, исходящая из симметрии электронных облаков. Существует и другой подход к классификации химической связи, основанный на характере распределения электронной плотности между атомами в молекуле, т. е. химическая связь рассматривается с точки зрения принадлежности электронной пары тому или иному атому. Возможны три случая. Первый: электронная пара связывает в молекуле два одинаковых атома. В этом случае она в равной мере принадлежит им обоим. В молекуле нет разделения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов. Они совпадают, и такая связь называется *ковалентной неполярной*. Если же электронная пара связывает два различных атома, то она смещается в сторону более электроотрицательного атома. Центры тяжести положительного и отрицательного зарядов разделяются, связь становится полярной и носит название *ковалентной полярной* связи.

Третий случай связан с полной передачей электронной пары во владение одного из атомов. Это происходит при взаимодействии двух атомов, резко отличающихся по электроотрицательности, т. е. способности удерживать электронную пару в своем электрическом поле. При этом атом, отдавший электроны, становится положительно заряженным ионом, а атом, принявший их, — отрицательным. В этом случае связь носит название *ионной*.

Характер связи во многом определяет физико-химические свойства веществ.

2.3.3. Валентность по обменному механизму образования ковалентной связи

В методе валентных связей химическая связь рассматривается как **двухэлектронная** и **двухцентровая**, т. е. пара электронов, образующих связь, локализована в пространстве между двумя атомами и находится в их общем пользовании. Возможны два механизма образования общей электронной пары. Первый называется *обменным* и заключается в спаривании двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющим противоположные спины. Его можно выразить следующей схемой:



Второй механизм, называемый *донорно-акцепторным*, приводит к образованию химической связи за счет предоставления одним атомом в общее пользование пары электронов, а другим — свободной орбитали. Атом, предоставляющий электронную пару, называется *донором*, а атом, имеющий свободную орбиталь, — *акцептором*. Схема образования связи в этом случае выглядит так:



Таким образом, разный механизм приводит к образованию ковалентной связи, неотличимой одна от другой.

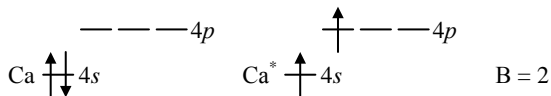
Рассмотрим вначале первый механизм образования связи.

Согласно обменному механизму метода ВС, каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Количественной мерой валентности в обменном механизме метода ВС считаются число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии атома. Это неспаренные электроны внешних оболочек у *s*- и *p*-элементов, внешних и предвнешних оболочек у *d*-элементов, внешних, предвнешних и предпредвнешних оболочек у *f*-элементов.

В основном состоянии каждый атом характеризуется строго определенной валентностью: валентность атома H, имеющего один неспаренный электрон, равна 1; у атомов Li, N, O, F, Ne валентность строго соответствует числу неспаренных электронов в основном состоянии — 1, 3, 2, 1, 0 соответственно.

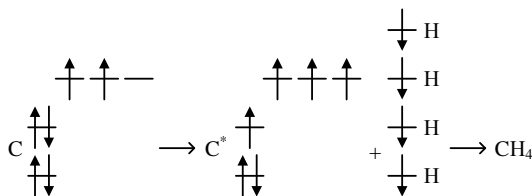
Число неспаренных электронов может увеличиваться при переходе в возбужденное состояние. Например, электронная конфигурация кальция в основном состоянии записывается как $[\text{Ar}]4s^2$. В соответствии с об-

менным механизмом метода ВС валентность его равна нулю. У атома кальция в четвертой оболочке имеются вакантные p -орбитали. При возбуждении атома происходит распаривание электронов и один из $4s$ -электронов переходит в свободную $4p$ -орбиталь. Валентность кальция в возбужденном состоянии равна двум, т. е. при распаривании валентность увеличивается на две единицы:

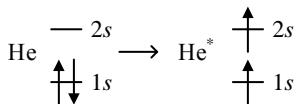


Атом углерода в основном состоянии образует две ковалентные связи. Соответствующие соединения углерода нетипичны. Это прежде всего так называемый карбен CH_2 и ряд его производных (галокарбены CCl_2 и CF_2).

Следует учесть, что при образовании каждой σ -связи освобождается 4–6 эВ. Между тем достаточно затратить 4,3 эВ, чтобы получить атом С в возбужденном состоянии с четырьмя неспаренными электронами, т. е. в состоянии, когда образуются еще две связи. Это оказывается энергетически более выгодным, и в подавляющем большинстве химических соединений углерод образует четыре связи за счет возбуждения:

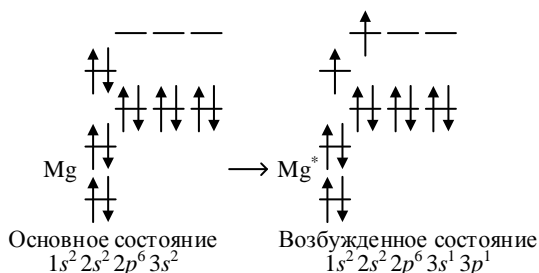
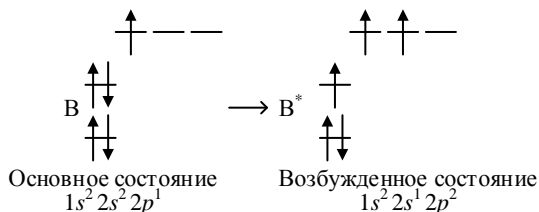


Существенно, что возбуждение электронов происходит без изменения главного квантового числа. Гелий не может образовать связи за счет возбужденного состояния, так как в этом случае энергия возбуждения

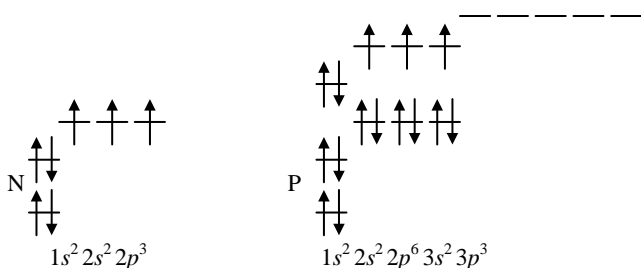


слишком велика (19,8 эВ) и образование двух химических связей не компенсирует затраты энергии на переход в возбужденное состояние $1s^1 2s^1$.

Аналогично атому углерода атомы таких элементов, как бор, магний, приобретают за счет перехода в возбужденное состояние без изменения главного квантового числа два неспаренных электрона и тем самым возможность образовать три (в случае бора) или две (в случае магния) связи:

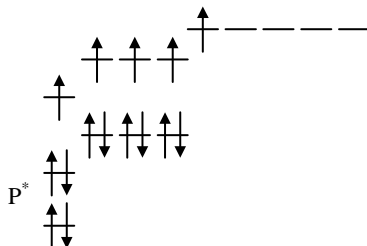


Интересно сопоставить атомы азота и фосфора:



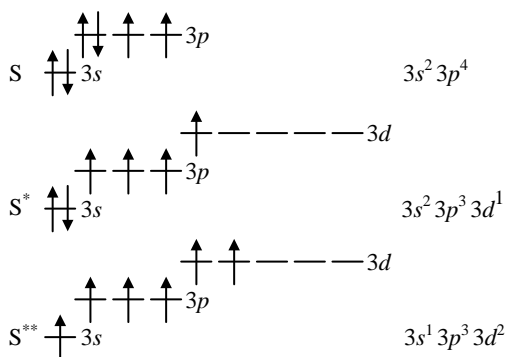
У каждого из них в основном состоянии имеются по три неспаренных электрона. У атома азота их и не может быть больше, поскольку на четыре внешние орбитали приходится пять электронов. Переход одного из них возможен только на $3s$ -орбиталь, т. е. связан с увеличением главного квантового числа, что энергетически невыгодно.

Фосфор также имеет три неспаренных электрона, однако возможен переход одного из $3s$ -электронов в $3d$ -состояние без изменения главного квантового числа:



Поэтому атом фосфора, в отличие от атома азота, может образовать пять связей в состоянии $3s^1 3p^3 3d^1$.

Аналогичная ситуация наблюдается для серы и кислорода. Атом кислорода не может иметь больше двух неспаренных электронов; атом серы способен перейти в близко расположенные возбужденные состояния:

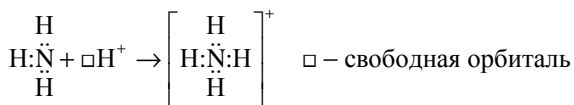


В состоянии $3s^2 3p^3 3d^1$ атом серы будет иметь четыре неспаренных электрона, а в $3s^1 3p^3 3d^2$ — шесть.

2.3.4. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

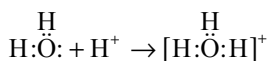
Обратимся к рассмотрению донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи и особенностям молекул или других частиц, образующихся при этом. Итак, в донорно-акцепторное взаимодействие вступают частицы (атомы, ионы или молекулы), одни из которых предоставляют на связь неподделенную пару электронов (доноры), а другие — вакантные орбитали (акцепторы). По современным представлениям, электронные пары донора размещаются на вакантных (свободных от собственных электронов) орбиталях акцептора. Поэтому наличие именно таких свободных орбиталей у частицы есть показатель ее акцепторных свойств.

Распространенным акцептором является катион водорода H^+ — частица, полностью лишенная электронов. Взаимодействие водорода с молекулами воды и аммиака приводит к образованию катионов гидроксония H_3O^+ и аммония NH_4^+ соответственно. Последний случай можно представить уравнением



В ионе аммония азот проявляет валентность, равную 4. Четвертая ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, характеризуется теми же параметрами, что и остальные три ковалентные связи (в исходном аммиаке), образованные по обменному механизму, т. е. в ионе аммония все четыре связи равноценны.

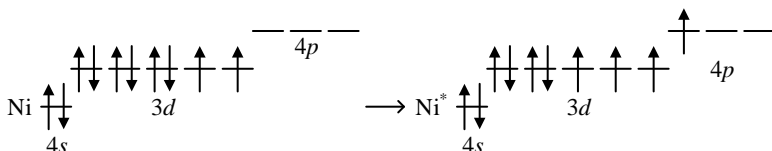
В молекуле воды атом кислорода имеет две неподеленные пары. Они могут быть поделены с атомом, которому они необходимы, чтобы завершить свою валентную оболочку. У атома H^+ есть пустая $1s$ -орбиталь. Принимая электронную пару от кислорода, он заполняет $1s$ -оболочку:



В результате образуется ион гидроксония.

Высокая зарядовая плотность обуславливает исключительно высокую реакционную способность протона: он не может существовать в свободном состоянии. Протон приобретает устойчивость путем присоединения молекул воды.

Активные акцепторы — катионы переходных элементов, например, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ и т. д. Их акцепторные возможности обусловлены наличием свободных d -орбиталей. Например, атом никеля, электронная конфигурация которого $[\text{Ar}]4s^23d^8$, имеет три вакантные $4p$ -орбитали и может с небольшой затратой энергии перейти в состояние с дополнительной вакантной $3d$ -орбиталью:



Высокими донорными свойствами отличаются анионы галогенов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , At^-) с восьмизлектронной оболочкой — электронным октетом, цианид-ион CN^- , гидроксид-ион OH^- , многие другие анионы.

Из нейтральных молекул значительными донорными свойствами обладают молекулы воды и аммиака. Атом кислорода затрачивает два из шести своих валентных электронов на образование связей О–Н. Так, у молекулы воды остаются две неподеленные пары электронов, которые могут вступать во взаимодействие по донорно-акцепторному механизму. В молекуле NH_3 у атома азота одна неподеленная пара: на образование трех ковалентных связей N–H затрачено три из пяти его валентных электронов.

Взаимодействие акцепторов и доноров приводит к возникновению особого класса химических соединений, называемых *комплексными*, или *координационными, соединениями*.

Комплексные соединения образуются в результате координации ионов или нейтральных молекул относительно центрального атома или иона, происходящей по донорно-акцепторному механизму. В большинстве случаев комплексообразователь является акцептором, а координирующиеся частицы — донорами. Химическую связь в комплексах называют *координационной*.

Центральные атомы (катионы или нейтральные атомы металлов) в комплексных соединениях называют *комплексообразователями*, а связанные с ними частицы — *лигандами*. Общее число лигандов определяет *координационное число* комплексообразователя. Очевидно, что оно в точности равно числу σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами. К числу важнейших лигандов относится вода, которая за счет одной из двух неподеленных пар электронов атома кислорода может вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с ионами металлов. Поэтому обычно ионы металлов в водных растворах существуют как комплексные ионы. Так, гидратированные ионы Cu^{2+} или Fe^{3+} можно записать как $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Приведенная выше запись комплексных ионов предполагает разделение комплексного соединения на *внутреннюю сферу*, включающую центральный атом и координированные лиганды, и *внешнюю сферу*, образуемую противоионами. В табл. 2.2 приведены некоторые комплексные соединения и показано, из каких структурных элементов они состоят.

Таблица 2.2

Примеры некоторых комплексных соединений

Структурный элемент	Комплекс			
	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
Центральный атом	Cr^{3+}	Ag^+	Pt^{2+}	Ni^0
Лиганды	H_2O	CN^-	$\text{NH}_3; \text{Cl}$	CO
Координационное число	6	2	4	4
Внутренняя сфера	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
Внешняя сфера	Cl^-	K^+	—	—

2.3.5. Гибридные атомные орбитали

Вернемся теперь к всестороннему рассмотрению валентных состояний атома углерода, начатому в предыдущем разделе. В возбужденном состоянии у углерода имеются три p - и одна s -орбиталь с неспаренными электронами, которые могут перекрываться с s -орбиталями водорода, образуя молекулу CH_4 . Исходя из этого, можно было бы ожидать, что характеристики по крайней мере одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем, согласно экспериментальным данным, в молекуле CH_4 все четыре связи C-H равноценны и имеют одинаковые длины и энергии. Согласовать подобное противоречие можно, вводя предположение об усреднении энергий s - и p -подуровней и образовании новых уровней, на которых энергии электронов, находящихся уже на орбиталях другого типа, одинаковы. А раз это так, то по правилу Хунда в атоме появляется максимальное число неспаренных электронов. Эта гипотеза получила название явления *гибридизации* (смешения), а орбитали, образующиеся в результате усреднения энергии подуровней, назвали *гибридными*. Идею гибридизации и ее обоснование выдвинули Л. Полинг и Дж. Слейтер. Следует отметить, что предположение об образовании гибридных орбиталей было большим достижением теории валентных связей.

Естественно, что при образовании гибридных орбиталей изменяются и форма электронных облаков, и их расположение в пространстве. Можно построить гибридные атомные орбитали из s - и p -орбиталей, относящихся к одному электронному слою или предыдущему электронно-слою.

Рассмотрим, например, орбитали, полученные из одной s - и одной p_x -орбитали. Простейшие комбинации этих sp -орбиталей имеют вид:

$$\psi_{sp}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x}); \quad \psi_{sp}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x}), \quad (2.21)$$

причем множитель $1/\sqrt{2}$ вводится для выполнения условия нормировки.

На рис. 2.9 приведены полярные диаграммы исходных и получающихся гибридных орбиталей.

Отметим, что тип гибридизации орбиталей указывается с помощью символов вида: sp , sp^2 , sp^3 , d^2sp^3 и т. п., в которых фигурируют исходные орбитали и их число.

У исходных орбиталей электронные облака симметричны относительно плоскости Oyz (именно электронные облака, а не сами волновые функции ψ_{2p_x} имеют разный знак по разные стороны этой плоскости).

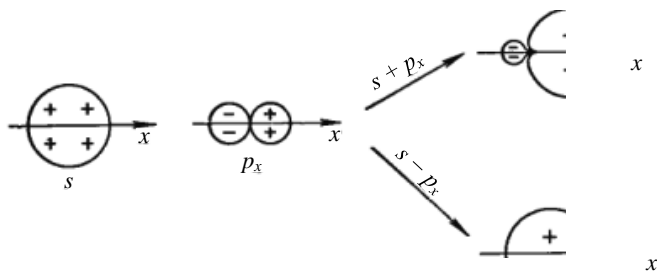


Рис. 2.9. Образование sp -гибридных орбиталей (полярные диаграммы)

У гибридных орбиталей и, тем самым, у соответствующих им электронных облаков эта симметрия исчезает. У одного из них электронная плотность сосредоточена преимущественно в положительном направлении оси Ox , у другого — в отрицательном. В то же время цилиндрическая симметрия относительно оси Ox (оси орбитали) сохраняется. Преимущественная концентрация электронной плотности в одном из направлений вдоль оси орбитали характерна и для других, описываемых ниже типов гибридных орбиталей.

В случае sp -гибридизации две (по числу исходных) гибридные орбитали располагаются по одной прямой (180° друг к другу), обеспечивая линейную форму молекулы (рис. 2.10).

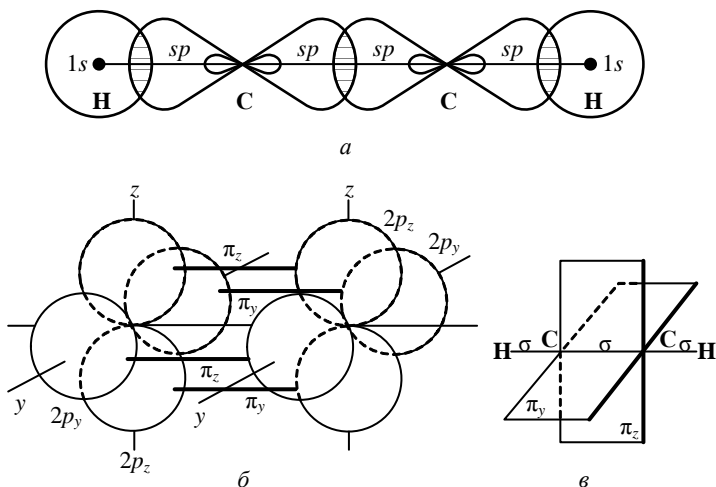


Рис. 2.10. Связи в молекуле $\text{HC}\equiv\text{CH}$

Находясь в sp -гибридном состоянии, атом углерода способен образовывать прочные химические связи. Это происходит, например, в ацетилене $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и других алкинах. В этом случае в образовании sp -гибридизации занята только одна p -орбиталь, а две другие остаются свободными. Перекрывание гибридных орбиталей друг с другом происходит по σ -типу, а свободные p -орбитали, ориентированные по параллельным осям, перекрываются попарно друг с другом π -способом. В итоге связь между атомами углерода оказывается тройной ($\sigma + 2\pi$) (см. рис. 2.10).

Из четырех орбиталей s , p_x , p_y и p_z можно построить четыре гибридные орбитали (sp^3 -гибридизация):

$$\begin{aligned}\psi_{sp^3}^{(1)} &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}); \\ \psi_{sp^3}^{(2)} &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}); \\ \psi_{sp^3}^{(3)} &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}); \\ \psi_{sp^3}^{(4)} &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}).\end{aligned}\tag{2.22}$$

В этом случае можно показать, что четыре орбитали ориентируются по направлению к четырем вершинам тетраэдра (рис. 2.11 и 2.12).

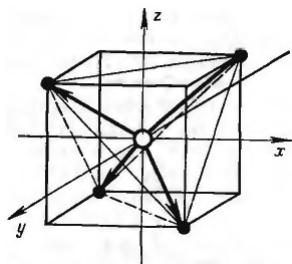


Рис. 2.11. Направление sp^3 -гибридных орбиталей

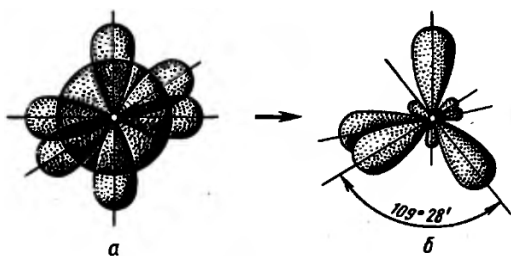


Рис. 2.12. Схема sp^3 -гибридизации

Действительно, рассмотрим орбиталь $\psi_{sp^3}^{(1)}$. Она должна быть ориентирована в сторону положительных значений x , y и z , поскольку именно в этом направлении все три функции ψ_p положительны и суммируются с ψ_s . Поскольку вклад всех трех функций одинаков, гибридная орбиталь должна быть одинаково ориентирована относительно всех трех координат.

натных осей. Следовательно, она будет направлена вдоль диагонали куба с центром в начале координат и гранями, перпендикулярными координатным осям (см. рис. 2.11). Три остальные гибридные орбитали направлены каждая в положительном направлении одной из осей координат и в отрицательном направлении двух других осей координат, т. е. к еще трем вершинам того же куба. Эти четыре вершины в совокупности образуют тетраэдр.

Аналогично из функции ψ_s , ψ_{p_y} , ψ_{p_z} можно построить набор из трех гибридных орбиталей, электронные облака которых ориентированы в плоскости Oxy под углом 120° (sp^2 -гибридизация) (рис. 2.13).

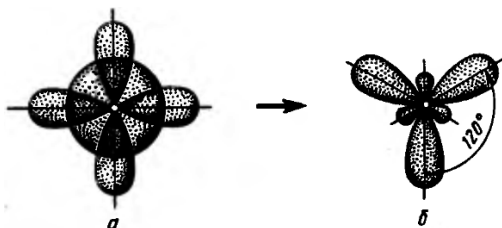


Рис. 2.13. Схема sp^2 -гибридизации

В образовании sp^2 -гибрида заняты только две p -орбитали, третья остается свободной. Такая гибридизация имеет место в соединениях с углеродом с двойными $C=C$ связями, например в алканах. Так, в молекуле этена (этилена) $H_2C=CH_2$ гибридные орбитали, перекрывающиеся друг с другом и с s -орбиталями атомов водорода, образуют плоскую фигуру — равносторонний треугольник, а свободные (не занятые в образовании гибрида) p -орбитали, ориентированные по параллельным осям, участвуют в перекрывании по π -типу. В итоге связь между углеродными атомами оказывается двойной ($\sigma + \pi$). На рис. 2.14 показаны только σ -связи в молекуле этена.

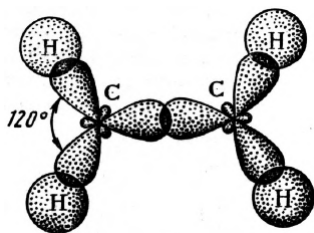


Рис. 2.14. Схема молекулы $H_2C=CH_2$

Описанные орбитали могут характеризовать состояние электрона на втором и более высоких электронных слоях. Начиная с третьего электронного слоя, становятся возможными гибридные орбитали с участием d -состояний. Важнейшие типы гибридных орбиталей суммированы в табл. 2.3.

Важнейшие типы гибридных орбиталей и их взаимная ориентация

Тип гибридизации	Орбитали, участвующие в гибридизации	Число гибридных орбиталей	Углы между соседними связями, ориентация орбиталей
sp	s, p_x (аналогично $s, p_y; s, p_z$)	2	180° , в положительном и отрицательном направлениях оси Ox
sp^2	s, p_x, p_y (аналогично $s, p_x, p_z; s, p_y, p_z$)	3	120° , в плоскости Oxy
sp^3	s, p_x, p_y, p_z	4	109° , к вершинам куба, образующим вершины тетраэдра
dsp^2	$s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$	4	90° , к вершинам квадрата в плоскости Oxy
dsp^3	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	5	$90^\circ, 120^\circ$, к вершинам тригональной бипирамиды
d^2sp^3	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	6	90° , к вершинам октаэдра

В табл. 2.4 приведены наиболее часто встречающиеся типы гибридных орбиталей центрального атома и соответствующая им геометрия комплексного соединения.

Таблица 2.4

Наиболее важные гибридные орбитали центрального атома и геометрия комплекса

Координационное число	Тип гибридных орбиталей	Геометрия комплекса	Примеры
2	sp	Линейная	$[\text{CuCl}_2]^-; [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3	Тетраэдр	$[\text{HgI}_4]^{2-}; [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	Квадрат	$[\text{PtBr}_4]^{2-}; [\text{AuCl}_4]^-$
6	d^2sp^3	Октаэдр	$[\text{PtCl}_6]^{2-}; [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Линейная структура комплексов с участием sp -гибридных орбиталей характерна для однозарядных ионов элементов побочной подгруппы первой группы ($\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$). Так, Ag^+ имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]4d^{10}$ и вакантные $5s$ - и $5p$ -орбитали. Аналогичной электронной конфигурацией обладают двухзарядные ионы элементов побочной подгруппы второй группы $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ за счет sp^3 -гибридных орбиталей.

Образование гибридных орбиталей типа dsp^2 , определяющих квадратное строение комплексов, можно ожидать для изоэлектронных Pt^{2+} и Au^{3+} .

Направления, в которых сосредоточена максимальная электронная плотность для каждого из этих типов орбиталей (взаимная ориентация гибридных орбиталей в атоме), приведены на рис. 2.15.

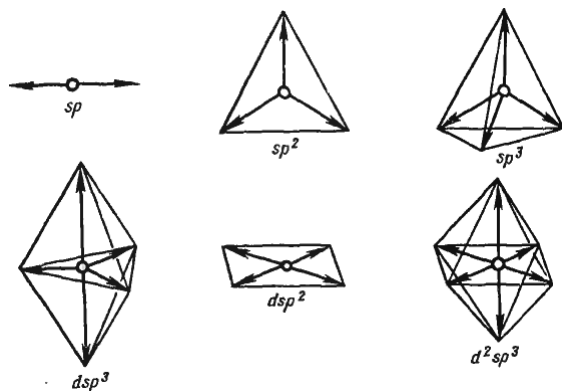


Рис. 2.15. Взаимная ориентация основных типов гибридных орбиталей

Пространственная конфигурация некоторых соединений и тип гибридизации центрального атома приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Пространственная конфигурация некоторых молекул

Тип гибридизации центрального атома	Конфигурация молекулы	Угол между связями, град	Примеры соединений
sp	Линейная	180	$ZnCl_2$, BeF_2
sp^2 , dp^2 , sd^2	Плоская тригональная	120	BCl_3 , AlF_3
sp^3 , sd^3	Тетраэдр	$109^\circ 28'$	CH_4 , SiH_4
dsp^2	Плоский квадрат	90	$PdBr_4^{2-}$
dsp^3	Тригональная бипирамида	90 и 120	PF_5
d^2sp^3	Октаэдр	90	SF_6 , $SbCl_6^-$
d^4sp^3	Додекаэдр		$Mo(CN)_8^{4-}$

2.3.6. Пространственная структура молекул

Стереохимия, или трехмерная структурная химия, возникла в 1874 г. в форме постулата Вант-Гоффа и Ле Беля о тетраэдрической системе валентностей у атома углерода. С тех пор развитие спектроскопических и дифракционных методов изучения строения молекул и кристаллов способствовало накоплению обширных данных об их структурах, т. е. о расположении атомов в пространстве.

Понятие геометрической конфигурации молекулы лежит в основе современного учения о строении молекул и определяется равновесной кон-

фигурацией пространственного расположения ядер атомов, образующих молекулу. Эта конфигурация не может быть рассчитана для сколько-нибудь сложной молекулы путем строгого решения соответствующей квантово-механической задачи. Существует ряд приближенных моделей, методов и теорий, которые используются для систематического анализа накопленных экспериментальных данных по геометрическим конфигурациям молекул. В определенных пределах они часто позволяют не только дать разумное объяснение наблюдаемых конфигураций, но на основе установленных закономерностей и корреляций также правильно предсказывать геометрию еще неизученных молекул, что не раз подтверждалось опытом.

Пространственная структура молекул определяется числом атомов в молекуле и направленностью химических связей. Последние определяют углы между связями в многоатомных молекулах и, соответственно геометрическую форму молекулы. Иными словами, форма ковалентных молекул определяется углами между связями, соединяющими атомы. Лишь молекулы, образованные двумя атомами, линейны. Линейные молекулы образуются также при *sp*-гибридизации.

σ -связи обладают осевой (цилиндрической симметрией); ось симметрии направлена по линии, соединяющей ядра связанных атомов, т. е. вдоль линии связи. Поэтому углы между связями, образованными одним атомом, определяются взаимной ориентацией атомных орбиталей, участвующих в образовании σ -связей. Рассмотрим сначала случай, когда атом образует только σ -связи (это реализуется, например, в гидридах или галогенидах). В табл. 2.6 приведены атомные орбитали, участвующие в формировании σ -связей некоторых элементов второго и третьего периодов периодической системы с валентностью два и выше.

Таблица 2.6

Возможные типы σ -связей, образуемых некоторыми элементами

Элемент	Электроны, участвующие в образовании связей	Тип связи
B	$2s, 2p, 2p$	sp^2
C	$2s, 2p, 2p, 2p$	sp^3
N	$2p, 2p, 2p$	p^3
O	$2p, 2p$	p^2
Mg	$3s, 3p$	sp
P	$3p, 3p, 3p$ $3s, 3p, 3p, 3p, 3d$	sp^3d
S	$3p, 3p$ $3p, 3p, 3p, 3p$ $3s, 3p, 3p, 3p, 3d, 3d$	sp^3d^2

В атомах N, O, трехвалентного P и двухвалентной S связи образуются за счет $2p$ - или $3p$ -орбиталей. Следовательно, они должны быть ориентированы под прямыми углами, так как оси трех орбиталей p_x , p_y и p_z взаимно перпендикулярны. В соответствии с этим молекулы H_2O и H_2S имеют угловое строение (экспериментально определенные углы несколько больше, чем прямой: у H_2O — $104,5^\circ$; у H_2S — 92°), NH_3 и PH_3 имеют строение трехгранной пирамиды с вершиной у атома N или P и углами между боковыми ребрами соответственно $107,3$ и 93° .

Вспомним, что связь образуется за счет перекрывания орбиталей при сближении атомов. Поскольку для гибридных орбиталей электронная плотность сосредоточена в одном направлении (в отличие от симметричного относительно ядра распределения электронной плотности s -, p - и d -орбиталей), в этом случае обеспечивается более эффективное перекрывание атомных орбиталей, и именно система гибридных орбиталей должна использоваться для образования связей. В соответствии с этим (см. рис. 2.15) атом Mg, имеющий гибридные sp -орбитали, дает молекулы линейного строения; атом B — плоские молекулы (например, BF_3) с тремя связями, направленными под углом 120° друг к другу; атом C — молекулы, в которых он находится в центре тетраэдра, образуемого четырьмя связанными с ним атомами. В молекуле PCl_5 атом P находится в центре трехгранной бипирамиды, образуемой пятью атомами хлора, а в SF_6 атом S находится в центре октаэдра с шестью атомами F в его вершинах.

Следует иметь в виду, что приведенные на рис. 2.15 варианты взаимной ориентации химических связей выполняются строго, лишь когда в их образовании участвует система полностью эквивалентных гибридных орбиталей. Именно такая система более предпочтительна для образования атомом химических связей, если речь идет о связях с одинаковыми атомами. Поэтому структура CH_4 и CCl_4 действительно представляет собой правильный тетраэдр с четырьмя атомами H или Cl в вершинах и атомом C в центре. В случае взаимной ориентации связей с разными атомами или нескольких связей и электронных облаков неподеленных пар электронов возможны различные промежуточные случаи гибридизации.

Как уже отмечалось, угловое строение H_2O и пирамидальное строение NH_3 можно понять из взаимного расположения $2p$ -орбиталей, на которых в свободных атомах находятся неспаренные электроны. Однако реально углы между связями в молекулах H_2O и NH_3 существенно ближе к соответствующему sp^3 -гибридным орбиталям углу 109° . Гибридные sp^3 -орбитали обеспечивают большее перекрывание с $1s$ -орбиталями атомов H и более предпочтительны для образования связей. Поэтому в образовании этих молекул принимают участие гибридные sp^3 -орбитали атомов кислорода и азота, а неподеленные пары электронов располагаются на оставшихся — одной в случае N и двух в случае O гибридных атомных орбиталях. Однако в этих молекулах симметрия существенно ниже, чем

в CH_4 , и, следовательно, система гибридных орбиталей уже не полностью эквивалентна, углы между связями отличаются от тетраэдрического.

Предположение об образовании гибридных орбиталей было большим достижением теории валентных связей, но не описывало все возможные пространственные конфигурации молекул, встречающиеся в природе.

Для объяснения геометрии молекул существует еще один подход, основанный на модели отталкивания локализованных электронных пар: *молекула принимает ту геометрическую структуру, которая обеспечивает максимальное удаление электронных пар внешнего электронного слоя друг от друга.*

Если предположить, что отталкивание любых пар электронов одинаково (т. е. пренебречь разницей в энергиях s -, p -, d -орбиталей), то в зависимости от числа электронных пар их расположение в пространстве будет различным.

Рассмотрим несколько примеров. Так, в молекулах H_2O , NH_3 , CH_4 атомы O, N, C окружены четырьмя парами электронов, которые в соответствии с моделью отталкивания электронных пар направлены к вершинам тетраэдра (рис. 2.16). Молекула H_2O угловая, причем две пары электронов образуют связи атома O с двумя атомами H, а две другие пары остаются неподеленными. В молекуле NH_3 три пары электронов связывают атом N с тремя атомами H, а четвертая пара не участвует в образовании связи. Молекула NH_3 имеет пирамидальное строение.

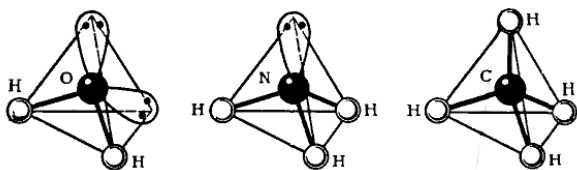


Рис. 2.16. Взаимная ориентация связей и неподеленных пар электронов в молекулах H_2O , NH_3 и CH_4 согласно модели отталкивания электронных пар

Предполагая, что электронные пары, которые участвуют в образовании связей, отталкивают соседние электронные пары слабее, чем неподеленные пары электронов, можно объяснить небольшие отклонения углов связей от теоретически ожидаемых (например, угол связи в молекуле H_2O равен $104,5^\circ$, а не $109,5^\circ$, как для тетраэдра). В молекуле CH_4 четыре пары электронов образуют четыре связи атома углерода с атомами H, направленные к вершинам тетраэдра.

Этот подход, являющийся фактически более общей теорией пространственного строения молекул, нежели метод ВС, предложил Р. Гил-

лесли в 1957 г., исходя из чисто электростатических представлений. Он базировался на большом экспериментальном материале, обобщенном Н.-В. Сидвиком и Г. Пауэллом. Основные положения теории заключаются в следующем.

1. Геометрия молекулы или иона определяется исключительно числом электронных пар на валентной оболочке центрального атома.

2. Электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга, т. е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались. Геометрические многогранники, реализующиеся при этом, подчиняются формуле Декарта — Эйлера: «число вершин + число граней — число ребер равно двум».

3. Область пространства, которую занимает несвязывающая неподеленная пара электронов, имеет большие размеры, чем та область, которая занята связывающей электронной парой.

4. Размер области пространства, занятой связывающей парой электронов, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда и с уменьшением электроотрицательности центрального атома.

5. Две электронные пары двойной связи занимают большую область пространства, чем одна электронная пара простой связи.

Для описания геометрической конфигурации молекул примем следующие обозначения:

A — многовалентный атом;

X — атомы, связанные с атомом A ;

n — число атомов X ;

E — неподеленная пара электронов;

m — количество неподеленных электронных пар.

Тогда формула молекулы по Гиллеспи записывается так: Ax_nE_m . Геометрия молекулы зависит от суммы $(n + m)$. Число n , определяющее количество атомов X , непосредственно присоединенных к атому A , равно и его координационному числу. Каждая электронная пара принимается за точечный заряд. Центральный атом A помещается в центр сферы некоторого радиуса, который для одностипных присоединенных атомов X равен длине связи $A-X$. На поверхности сферы располагаются точечные электронные пары. Применяя правило максимального удаления электронных пар на сфере друг от друга, можно вывести геометрию простейших молекул и ионов, постепенно увеличивая сумму поделенных и неподеленных пар (рис. 2.17).

Молекулу Ax рассматривать не имеет смысла, так как она всегда линейна, сколько бы атом A ни имел неподеленных электронных пар.

Молекула Ax_2 также всегда линейна, так как максимальное отталкивание двух электронных пар располагает их на концах диаметра условной сферы.

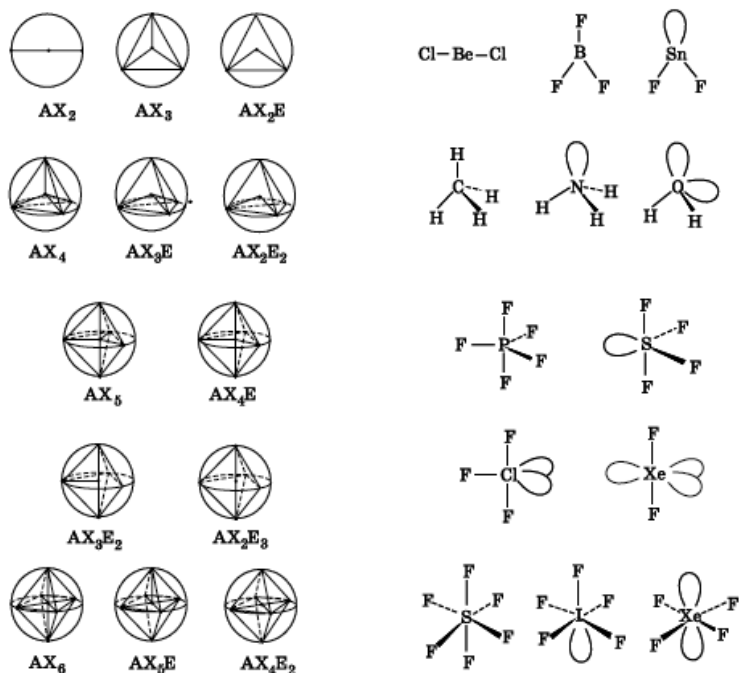


Рис. 2.17. Систематизация зависимости строения молекул от расположения атомов и электронных пар на поверхности сферы

Три связывающие электронные пары, максимально удаленные друг от друга, образуют правильный треугольник (молекулы AX_3). В этом случае угол $X-A-X$ равен 120° . Такое строение имеют молекулы BF_3 , AlF_3 . Если одну из связывающих электронных пар заменить неподеленной парой электронов, молекула будет описываться формулой AX_2E и иметь угловое строение, причем, согласно третьему правилу Гиллеспи, угол $X-A-X$ станет меньше 120° . Примером такой геометрии может служить молекула SnF_2 .

Четыре связывающие пары электронов в пространстве образуют тетраэдр. По Гиллеспи, это тип AX_4 . Угол $X-A-X$ составит $109^\circ 28'$. Типичными представителями этого типа молекул являются молекулы CH_4 , CCl_4 , SnF_4 . Последовательно уменьшая число связывающих пар электронов и увеличивая число неподеленных пар, для молекул типа AX_3E приходим к их тригональному пирамидальному строению, а для молекул типа AX_2E_2 — к угловому. Такая геометрия получается, если в вершинах тетраэдра последовательно локализируются неподеленные электронные пары, что приводит к уменьшению тетраэдрического угла. Примером моле-

кул AX_3E является молекула аммиака NH_3 , а типа AX_2E_2 — молекула воды H_2O , рассмотренные выше.

Координационное число 5 реализуется в молекулах типа AX_5 . Примерами подобных молекул являются пентафторид и пентахлорид фосфора (PF_5 и PCl_5). Пять атомов галогенов в пространстве занимают вершины тригональной бипирамиды. Три атома располагаются в экваториальной плоскости, образуя равнобедренный треугольник, а два — соответственно над и под этой плоскостью. Расстояние $A-X$ от центра молекулы до одной из вершин пирамиды, называемое аксиальным, больше аналогичного экваториального. Валентный угол между связями, лежащими в экваториальной плоскости, равен 120° , а в аксиальной — 180° . При выводе геометрической формы молекул, являющихся производными от тригональной бипирамиды, для неподеленных электронных пар возникают две альтернативные возможности расположения. При аксиальном расположении она испытывает отталкивание от трех близлежащих атомов, а в экваториальной — от двух. Поэтому первые неподеленные пары электронов всегда занимают экваториальное положение как энергетически наиболее выгодное. Примером может служить молекула тетрафторида серы SF_4 . В молекулах типа AX_3E_2 , таких как ClF_3 или ICl_3 , вторая неподеленная электронная пара располагается также в экваториальной плоскости. Поэтому все четыре атома находятся в одной плоскости, напоминая по форме букву Т. За счет того, что неподеленная пара электронов занимает область пространства большего размера, происходит искажение соответствующих валентных углов в сторону их уменьшения. Третья неподеленная пара электронов, также занимая положение в экваториальной плоскости, преобразует Т-образную молекулу в линейную. Представителем молекул типа AX_2E_3 является молекула XeF_2 .

Наиболее выгодное размещение шести атомов X вокруг центрального атома A — октаэдрическое. Молекулы типа AX_6 , например SF_6 , имеют форму октаэдра. Первая неподеленная пара электронов занимает любую из вершин октаэдра, превращая его в квадратную пирамиду. Примером молекулы типа AX_5E может служить IF_5 . Для второй электронной пары имеются две возможности расположения: по соседству с первой (цис-положение) и напротив нее (транс-положение). Максимальное отталкивание заставляет принять транс-ориентацию двух электронных пар. Вследствие этого молекулы типа AX_4E_2 имеют форму квадрата, например XeF_4 . Увеличивая дальше число неподеленных пар электронов для молекул типа AX_3E_3 и AX_2E_4 , легко прийти к выводу соответственно о Т-образном и линейном их строении. Примеры веществ с таким типом молекул неизвестны.

Аналогичным образом, исходя из теории максимального отталкивания электронных пар, можно предсказать строение молекул с числом электронных пар более шести и т. д.

В табл. 2.7 приводятся обобщенные сведения по геометрическому строению молекул.

Таблица 2.7

Обобщенные сведения по геометрическому строению молекул

Число валентных электронов	Число связывающих пар	Число неподеленных пар	Общее число электронных пар	Расположение орбиталей	Расположение атомов	Пример
4	2	0	2	Линейное	Линейное	BeCl ₂
6	3	0	3	Плоское тригональное	Плоский треугольник	BF ₃
8	4	0	4	Тетраэдрическое	Тетраэдр	CH ₄
8	3	1	4		Тригональная пирамида	NH ₃
8	2	2	4		Угловая	H ₂ O
10	5	0	5	Тригонально-бипирамидальное	Тригональная бипирамида	PCl ₅
10	4	1	5			SF ₄
10	3	2	5			ClF ₃
10	2	3	5			I ₃
12	6	0	6	Октаэдрическое	Октаэдр	SF ₆
12	5	1	6		Квадратная пирамида	IF ₅
12	4	2	6		Плоский квадрат	ICl ₄

Таким образом, существуют два подхода к объяснению геометрии молекул. С одной стороны, углы между связями могут отражать характер орбиталей, участвующих в образовании связей. С другой стороны, углы между связями можно определить из отталкивания электронных пар, расположенных на валентных орбиталях. Качественно оба подхода дают один результат.

Все рассмотренные до сих пор случаи относятся к связям, образованным электронами на молекулярных σ -орбиталях. Вследствие главной особенности этих орбиталей (осевая симметрия) между двумя атомами, которые могут вступать в химическое взаимодействие друг с другом, образуется одна σ -связь независимо от того, составляют ли эти атомы двухатомную молекулу или входят в состав сложной многоатомной молекулы. Один атом может участвовать в нескольких σ -связях, соединяющих его с несколькими атомами: с двумя (например, две p -орбитали атома O или две гибридные орбитали типа sp атома Mg), с тремя (три p -орбитали атома N или три гибридных sp^2 -орбитали атома B), с четырьмя (четыре

гибридных sp^3 - или dsp^2 -орбитали) и даже с шестью атомами (шесть гибридных d^2sp^3 -орбиталей).

Дополнительно с σ -связями могут образоваться π -связи за счет орбиталей с отличным от нуля орбитальным квантовым числом. Каждый атом может принимать участие в формировании не более двух π -связей, причем плоскости этих π -орбиталей (будем понимать под плоскостью π -орбитали плоскость, проходящую через оси исходных p -орбиталей) взаимно перпендикулярны (рис. 2.18). В результате возникновения π -связи (или даже двух π -связей) дополнительно к уже существующей σ -связи между атомами возникает двойная или тройная связь.

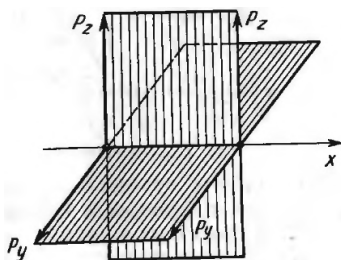


Рис. 2.18. Плоскости осей p -орбиталей, способных к образованию π -связей

Если атом образует одну или несколько π -связей, то меняется тип гибридизации (часть p -электронов выключается из гибридизации), тем самым изменяется геометрия молекулы.

Рассмотрим молекулу этилена C_2H_4 . Пусть π -связь образуется с участием $2p_z$ -орбиталей атомов углерода. Тогда σ -связи возникают за счет орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$ каждого атома C. В формировании связей, следовательно, участвуют гибридные sp^2 -орбитали, оси которых находятся в плоскости Oxy . Следовательно, все атомы молекулы этилена находятся в одной плоскости (рис. 2.19, а).

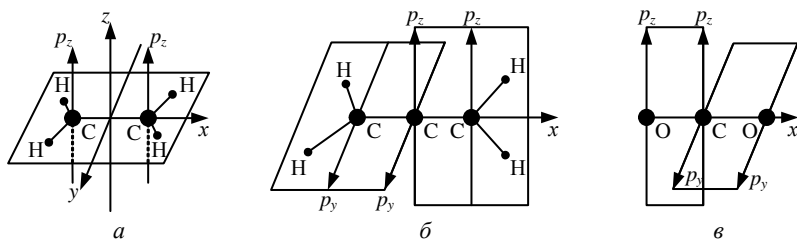


Рис. 2.19. Строение молекул C_2H_4 (а), C_3H_4 (б) и CO_2 (в)

В молекуле аллена $H_2C=C=CH_2$ все три атома углерода расположены на одной линии (рис. 2.19, б). Действительно, пусть в образовании π -связей участвуют электроны центрального атома C, находившиеся изначально на $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталях. Тогда в образовании σ -связи будут участвовать гибридные sp -орбитали, полученные гибридизацией $2s$ - и $2p_x$ -орбиталей, направленных противоположно друг другу вдоль оси Ox . Две

p -орбитали и одна s -орбиталь каждого крайнего атома С образуют три гибридные орбитали sp^2 , участвующие в образовании σ -связей с центральным атомом С и двумя атомами Н.

Аналогично можно показать, что в молекуле CO_2 все три атома расположены на одной линии (рис. 2.19, в).

Таким образом, теории валентных связей и максимального отталкивания электронных пар обладают предсказательной силой в обосновании геометрии молекул. Объяснить же многие другие экспериментальные факты они не могут. Эти методы несостоятельны при описании электрондефицитных молекул, таких как бороводороды с нечетным количеством электронов; при объяснении цвета соединений и предсказании их магнитных свойств и др.

2.3.7. Полярность химической связи и молекул

Если ковалентная связь образована одинаковыми атомами, например Н–Н, О=О, Cl–Cl, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними. Такая связь называется *ковалентной неполярной*. Полярность ковалентной связи предполагает смещение общей электронной пары в направлении более электроотрицательного атома. Это приводит к возникновению положительного и отрицательного полюсов в молекуле. Атом с большей электроотрицательностью приобретает некоторый дробный (< 1) отрицательный заряд ($-\delta$), так как электронная пара смещена в большей степени в его направлении. Однако полного перехода электрона от одного атома к другому не происходит. Подобный случай соответствовал бы чистой ионной связи. Такой связи, как и 100%-ная ковалентная, не существует. В большинстве соединений химическая связь сочетает свойства ковалентной и ионной связей (разд. 2.2). Атом с меньшей электроотрицательностью приобретает частичный положительный заряд ($+\delta$). Иначе говоря, происходит нарушение симметрии распределения электронной плотности между атомами.

Очевидно, что степень полярности одинарной ковалентной связи определяется величиной разности электроотрицательностей тех атомов, которые ее образуют. Если эта разность невелика, то связь является малополярной. С увеличением различий в электроотрицательности полярность связи возрастает.

Вследствие смещения плотности электронного облака возникает *диполь*, представляющий собой электрически нейтральную систему с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии l (длина диполя) друг от друга. Мерой полярности связи служит электрический момент диполя $\mu_{\text{св}}$, равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя l :

$$\mu_{\text{св}} = \delta l. \quad (2.23)$$

Электрический момент диполя имеет единицу измерения кулон на метр (Кл·м). В качестве единицы измерения используется также внесистемная единица измерения дебай (Д), равная $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Как видно из табл. 2.8, электрический момент диполя растет с увеличением разности электроотрицательностей.

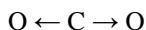
Таблица 2.8

Электрический момент диполя химической связи в молекулах

Связь	Разность ЭО	$\mu_{\text{св}}$, Д	Связь	Разность ЭО	$\mu_{\text{св}}$, Д
H-F	1,90	1,98	H-O	1,4	1,53
H-Cl	0,90	1,03	H-N	0,9	1,30
H-Br	0,74	0,78	H-S	0,4	0,70
H-I	0,40	0,38	H-C	0,4	0,30

Полярность молекул характеризуется значением *электрического момента диполя* (μ_m). Он равен *векторной сумме* электрических моментов диполей связей, имеющих в молекуле. В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов диполей связей более сложная.

Например, молекула CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, неполярна, хотя связи $\text{C}=\text{O}$ полярны, так как происходит компенсация диполей отдельных связей:



и суммарный электрический момент диполя молекулы равен нулю.

В молекуле CCl_4 сумма четырех моментов диполя связей $\text{C}-\text{Cl}$ также равна нулю. Молекула же H_2O полярна, так как моменты диполя двух полярных связей $\text{O}-\text{H}$ суммируются и дают момент диполя, направленный по биссектрисе валентного угла HOH (рис. 2.20).

В табл. 2.9 приведены основные случаи зависимости полярности молекул в целом от геометрического расположения атомов для произвольной полярной связи $A-B$.

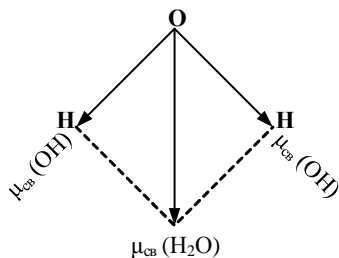


Рис. 2.20. Сложение моментов диполя для связей $\text{O}-\text{H}$ в молекуле H_2O

**Зависимость полярности молекулы AB_x
от геометрического расположения атомов для общего случая
полярной связи $A-B$ (при $x > 1$, A — центральный атом)**

Молекула	Геометрия	Наличие момента диполя	Примеры
AB	Линейная	Есть	KCl; HF
AB_2	Линейная	Нет	CO_2 ; CS_2
AB_2	Угловая	Есть	H_2O ; ClO_2 ; SO_2
AB_3	Плоская	Нет	BF_3 ; SO_3
AB_3	Пирамида	Есть	NH_3 ; PF_3
AB_4	Тетраэдр	Нет	CF_4 ; $SiCl_4$
AB_6	Октаэдр	Нет	SF_6

Помимо рассмотренных, существуют и другие факторы, влияющие на распределение заряда в молекуле. Определенный вклад вносят неподеленные пары электронов на гибридных орбиталях. Средняя координата электрона, находящегося на гибридной орбитали, не совпадает с координатой атомного остова.

Следовательно, такая пара электронов создает дипольный момент, направленный в сторону атома. Этот момент диполя суммируется с дипольными моментами связей. В качестве примера рассмотрим молекулы NH_3 и NF_3 (рис. 2.21).

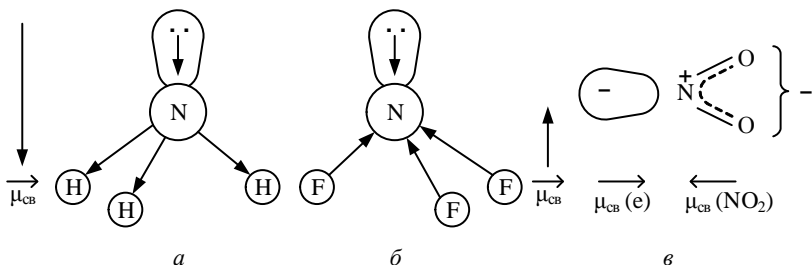


Рис. 2.21. Сложение векторов моментов диполя связей с моментами диполя неподеленной пары электронов в молекулах NH_3 (а) и NF_3 (б), а также неспаренного электрона в молекуле NO_2 (в)

Сравнение электроотрицательностей атомов H (2,1), N (3,0) и F (4,0) показывает, что связи N–H и N–F должны обладать близкими дипольными моментами. Однако в случае аммиака дипольные моменты направлены в сторону атомов H и должны суммироваться с дипольным моментом неподеленной пары электронов, а в случае NF_3 дипольные моменты связей

направлены навстречу дипольному моменту неподеленной пары и в значительной степени компенсируются им. В итоге дипольный момент NH_3 равен $5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,5 D), а NF_3 — $0,67 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (0,2 D).

Далее, на распределение электрического заряда в молекуле влияет p_π -сопряжение. Рассмотрим два соединения — этиловый спирт и уксусную кислоту:



В уксусной кислоте на атоме кислорода гидроксильной группы электронная плотность меньше, чем в этиловом спирте, что является следствием эффекта p_π -сопряжения. В результате перераспределения электронной плотности связь О—Н в уксусной кислоте более полярна, чем в этиловом спирте.

Полярность О—Н-связи — один из факторов, влияющих на кислотные свойства соединений. Известно, что кислота — это соединение, которое отдает свой протон молекуле растворителя, например воде, с образованием иона гидроксония. Ясно, что отщепление протона происходит тем легче, чем больше смещена электронная пара, образующая химическую связь, в сторону от протона. Именно поэтому кислотные свойства уксусной кислоты значительно превышают кислотные свойства этилового спирта.

Из-за эффекта сопряжения сильными в водных растворах являются многие неорганические кислоты, такие как серная H_2SO_4 , хлорная HClO_4 , хромовая H_2CrO_4 , марганцевая HMnO_4 и др., в то время как борная кислота H_3BO_3 , в молекуле которой π -связи отсутствуют, относится к слабым кислотам. Слабыми кислотами являются многие амфотерные гидроксиды, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и др.

Влияние полярности связи на кислотные свойства можно проследить и на примере бескислородных кислот. Так, для гидридов ЭН_x элементов третьего периода, таких как PH_3 , H_2S , HCl , полярность связи Э—Н растет в указанном ряду, так как в этом же ряду растет электроотрицательность элемента, образующего кислоту. Естественно ожидать увеличения кислотных свойств при переходе от PH_3 к H_2S и HCl . И действительно, в водном растворе PH_3 практически не обладает кислотными свойствами, H_2S — слабая кислота, а HCl — сильная кислота.

Нитрогруппа, образованная положительно заряженным атомом N и атомами O, несущими отрицательный заряд, имеет большой дипольный момент, направленный к атому N; в этом случае электронное облако связи $\text{N}^+ \text{—} \text{O}^-$ смещено к атому азота, поскольку N^+ оттягивает на себя электронную пару существенно сильнее, чем O^- . Высокое значение дипольного момента молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и CH_3NO_2 (соответственно $13,0 \cdot 10^{-30}$

и $10,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) обусловлено в основном дипольным моментом нитрогруппы.

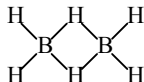
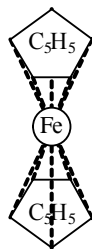
Интересно отметить, что дипольный момент диоксида азота NO_2 составляет всего $0,97 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Дело в том, что в молекуле NO_2 нечетное число электронов, причем один неспаренный электрон. Этот электрон в значительной степени локализован и занимает одну из трех sp^2 -гибридных орбиталей атома азота. Поскольку гибридная орбиталь дает несимметричное распределение электронной плотности относительно ядра, возникает дипольный момент, обусловленный неспаренным электроном, причем направление его вектора противоположно направлению дипольного момента нитрогруппы (рис. 2.21, в).

2.4. Метод молекулярных орбиталей

2.4.1. Ограниченность метода ВС

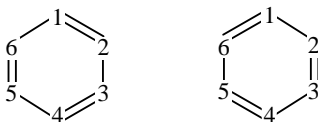
Изложенный выше метод валентных связей обладает определенной стройностью и наглядностью. Представление о локализованной паре электронов является квантово-механическим аналогом более ранней идеи Г. Льюиса о связи как о паре электронов, общей двум атомам. Однако метод валентных связей в простом приближении теории локализованных пар и направленных валентностей оказывается недостаточным для понимания структуры и свойств более сложных соединений. Остановимся на проблемах, которые нельзя решить в простом приближении локализованных пар.

К ним относятся проблемы химических соединений благородных газов с галогенами (например, XeF_6 , XeOF_2), структура сэндвичевых соединений, таких как ферроцен (см. справа), геометрия равновесных конфигураций ряда молекул, например различие в конфигурациях Li_2O и H_2O . Сюда же относится проблема молекул с дефицитом электронов, когда число валентных электронов недостаточно для образования существующих связей, например в диборане B_2H_6 , где 12 электронов обеспечивают по схеме парных взаимодействий восемь связей:



Метод локализованных пар (простейшее приближение метода ВС) неудобен для описания огромного числа молекул, содержащих цепочки так называемых сопряженных связей $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, и молекул ароматических соединений, в том числе бензола и его производных. Эти со-

единения не могут быть описаны единственной структурной формулой. Уже молекуле бензола можно приписать по меньшей мере две структурные формулы Кекуле:



Так как валентный штрих в методе локализованных пар сопоставляется с локализованной парой электронов, то приведенным двум формулам Кекуле соответствуют по меньшей мере два разных распределения электронной плотности. Но для молекулы в стационарном состоянии существует одно-единственное распределение. Поэтому в методе валентных связей реальное распределение электронной плотности молекулы бензола надо представить как наложение (резонанс, п. 2.3.1) по меньшей мере двух распределений локализованных пар, а для более точной картины — пяти распределений. Это значительно усложняет метод, не облегчая восприятия реальности. Для более сложных молекул число используемых при их описании валентных схем стремительно возрастает. Метод полностью утрачивает преимущества наглядности, а в расчете молекулярных свойств становится неудобным.

2.4.2. Основные идеи метода молекулярных орбиталей

Ф. Хунд, Дж. Леннард-Джонс и Р. Малликен (1927–1929) развили идею нового подхода к поиску волновой функции молекулы, известного под названием метода МО.

Основные положения метода молекулярных орбиталей заключаются в следующем.

1. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохраняющих некоторую индивидуальность атомов. Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов.

2. Состояние электрона описывается одноэлектронной волновой функцией ψ , характеризуемой определенным набором квантовых чисел. Функция эта называется *молекулярной орбиталью* (МО). В отличие от одноцентрковой атомной орбитали, молекулярная орбиталь в общем случае многоцентровая, так как число ядер в молекуле не менее двух. Как и для электрона в атоме, квадрат волной функции $|\psi|^2$ определяет плотность вероятности нахождения электрона или плотность электронного облака.

3. Каждой МО соответствует определенная энергия E_i . Приближенно эта энергия равна потенциалу ионизации с данной орбитали. Орби-

тальная энергия складывается из кинетической энергии электрона, потенциальной энергии притяжения электрона ко всем ядрам и усредненной потенциальной энергии отталкивания электрона на МО от всех остальных электронов.

4. Совокупность МО молекулы, занятых электронами, называют электронной конфигурацией. Электронная конфигурация молекулы, как и для атома, строится на основе двух фундаментальных положений — принципа наименьшей энергии (электрон занимает в молекуле свободную орбиталь с наименьшей энергией) и принципа Паули (на одной МО не может находиться более двух электронов, при этом спины электронов должны быть антипараллельны). Следовательно, для описания электронной конфигурации основного состояния молекулы с $2n$ электронами (или $(2n - 1)$) требуется n молекулярных орбиталей. Вырожденные орбитали заполняются в соответствии с первым правилом Хунда. Электронные оболочки молекул, в которых на каждой заселенной орбитали находятся два электрона с антипараллельными спинами, называют закрытыми; при наличии хотя бы одной МО, заселенной неспаренным электроном, — открытыми.

В этом методе волновая функция молекулы строится из функций, описывающих поведение электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами, которые образуют молекулярный остов. Таким образом, в методе МО молекула рассматривается с той же точки зрения, что и атом, т. е. принимается, что электроны в молекуле находятся на молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра. В отличие от атомной орбитали, МО является многоцентровой орбиталью.

Существуют различные варианты составления МО. Наиболее наглядным, информативным и удобным оказался метод МО ЛКАО, в котором молекулярная орбиталь записывается как *линейная комбинация всех атомных орбиталей*, участвующих во взаимодействии. Одноэлектронные молекулярные орбитали в приближении ЛКАО имеют вид:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= C_{11}\psi_a(1) + C_{12}\psi_b(1) + C_{13}\psi_c(1) + \dots; \\ \psi_2 &= C_{21}\psi_a(2) + C_{22}\psi_b(2) + C_{23}\psi_c(2) + \dots,\end{aligned}\quad (2.24)$$

где ψ_1 — МО для первого электрона; ψ_2 — МО для второго электрона; ψ_a, ψ_b, ψ_c — атомные волновые функции электронов, принадлежащих атомам a, b, c ; C_{ij} — независимые параметры (коэффициенты).

В наиболее простом варианте одноэлектронную волновую функцию можно записать как

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \quad (2.25)$$

На рис. 2.22 такая ЛКАО изображается как наложение граничных поверхностей атомных орбиталей.

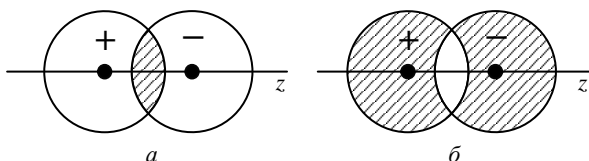


Рис. 2.22. Схема линейной комбинации атомных орбиталей. Коэффициенты c_1 и c_2 имеют одинаковые (а) и разные (б) знаки

Это наложение максимально в области между ядрами на линии, соединяющей их. Так же как интерференция волн приводит к их усилению или погашению в области наложения, здесь в межъядерной области происходит усиление или ослабление электронной плотности по сравнению с удвоенной атомной в зависимости от того, имеют c_1 и c_2 одинаковые или разные знаки.

Отличие электронной плотности в межъядерной области от удвоенной плотности в атомах является существенной особенностью построенной молекулярной орбитали. При помощи вариационного метода (§ 2.1) выбирают коэффициенты c_1 и c_2 так, чтобы МО отвечала наименьшая энергия, что дает функцию типа (2.25). Это лишь одно из приближений; например, добавляя слагаемые в (2.25) или варьируя величину эффективного заряда в атомных функциях, можно получить функцию, более близкую к истинной.

Волновая функция основного состояния молекулы $\psi_{\text{мол}}$ задается как произведение одноэлектронных волновых функций молекулярных орбиталей:

$$\psi_{\text{мол}} = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdot \dots \cdot \psi_n. \quad (2.26)$$

При построении молекулярной орбитали по методу ЛКАО должны соблюдаться следующие условия.

1. Комбинируемые АО должны быть близкими по энергии. Это положение может быть строго доказано, но оно и так очевидно: если АО атома A ниже по энергии АО атома B , то, попав в область A , электрон не перейдет в область B , так как это будет энергетически невыгодно, но останется у ядра A , и молекулярная орбиталь не образуется.

2. АО, образующие МО, должны перекрываться. При этом ядра располагаются так, чтобы перекрывание было максимальным (*принцип максимального перекрывания*). Необходимость перекрывания АО очевидна.

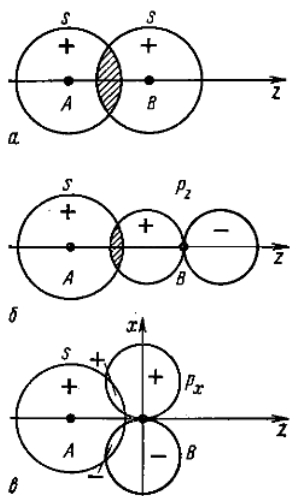


Рис. 2.23. Симметрия АО и образование МО. Перекрывание АО атомов A и B:

a — s и s; б — s и p_z ; в — s и p_x

Чем полнее перекрываются АО при образовании МО, тем сильнее понижение энергии при переходе электрона с атомной на молекулярную орбиталь, тем прочнее связь, образующаяся в молекуле.

3. Атомные орбитали, образующие МО, должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно межъядерной оси образующейся молекулы (рис. 2.23).

При перекрывании s - и p_z -орбиталей направление наиболее вероятного нахождения p_z -электрона совпадает с направлением межъядерной оси (ось z), перекрывание наиболее эффективно. Поэтому s - и p_z -АО комбинируются. Напротив, s - и p_x -АО не могут комбинироваться, поскольку ось p_x -АО перпендикулярна к межъядерной оси и при наложении s - и p_x -орбиталей возникают две области перекрывания, равные по величине и противоположные по знаку, а суммарное перекрывание оказывается равным нулю (рис. 2.23в).

2.4.3. Молекулярный ион H_2^+ в методе МО ЛКАО

Приближенно молекулярные орбитали для H_2^+ можно записать в виде суммы или разности атомных орбиталей с соответствующими множителями:

$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_{1s}^{(1)} + \psi_{1s}^{(2)}); \quad (2.27)$$

$$\psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_{1s}^{(1)} - \psi_{1s}^{(2)}), \quad (2.28)$$

где ψ_{σ} , ψ_{σ^*} — молекулярные орбитали H_2^+ , связывающая и разрыхляющая соответственно (см. 2.4.4); $\psi_{1s}^{(1)}$, $\psi_{1s}^{(2)}$ — одноэлектронные волновые функции изолированных атомов водорода; S — интеграл перекрывания — количественная характеристика степени перекрывания волновых функций.

Множители непосредственно следуют из условий нормировки S :
 $S = \int \psi^{(1)} \psi^{(2)} \cdot dV = 1$ (см. (2.20)).

$$\begin{aligned} & \int \left| \psi_{1s}^{(1)} \pm \psi_{1s}^{(2)} \right|^2 dV = \\ & = \int \left| \psi_{1s}^{(1)} \right|^2 dV + \int \left| \psi_{1s}^{(2)} \right|^2 dV \pm 2 \int \psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} dV = 2(1 \pm S). \end{aligned}$$

Следовательно, функции ψ_σ и ψ_{σ^*} должны иметь соответствующие множители $1/\sqrt{2(1+S)}$ и $1/\sqrt{2(1-S)}$.

Электронная плотность в случае 1σ -орбитали записывается в виде

$$|\psi_\sigma|^2 = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \left(\psi_{1s}^{(1)} \right)^2 + \left(\psi_{1s}^{(2)} \right)^2 + 2\psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} \right\}. \quad (2.29)$$

По мере сближения ядер растет величина интеграла перекрывания и тем самым уменьшается вклад в общую электронную плотность первых двух слагаемых, соответствующих исходным атомным орбиталям. В то же время последний член увеличивается. Это слагаемое имеет наибольшее значение в пространстве между ядрами, где $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ могут быть одновременно достаточно велики. Таким образом, происходит как бы концентрирование электронной плотности в пространстве между ядрами. В соответствии со сказанным выше, если значительная часть электронного облака оказывается расположенной в области связывания и возникает система с энергией ниже энергии разъединенных протона и атома H, образуется химическая связь. Молекулярная орбиталь ψ_σ является связывающей.

Вторая орбиталь σ^* характеризуется распределением электронной плотности

$$|\psi_{\sigma^*}|^2 = \frac{1}{2(1-S)} \left\{ \left(\psi_{1s}^{(1)} \right)^2 + \left(\psi_{1s}^{(2)} \right)^2 - 2\psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} \right\}, \quad (2.30)$$

т. е. в области максимального перекрывания атомных орбиталей происходит уменьшение электронной плотности по сравнению с суммой электронных плотностей исходных атомных орбиталей. По мере усиления перекрывания за счет увеличения множителя $1/2(1-S)$ растет электронная плотность вне области перекрывания, т. е. в области разрыхления. Поэтому в случае орбитали ψ_{σ^*} по мере сближения ядер энергия возрастает и объединенная частица не образуется.

По мере сближения H и H^+ энергия изменяется, т. е. является функцией расстояния между ядрами $E(R)$. Если электрон находится на связывающей орбитали, то наблюдается уменьшение энергии вплоть до некоторого минимального значения. Наличие этого минимума можно объяснить так. По мере уменьшения R усиливается перекрывание исходных атомных орбиталей и происходит концентрирование электронной плотности в пространстве между ядрами. Однако с уменьшением R одновременно уменьшается и размер области связывания. В конечном итоге наступает такая ситуация, что с дальнейшим уменьшением расстояния в силу малой области связывания вероятность пребывания электрона в этой области начнет падать и энергия системы начнет повышаться.

Таким образом, при некотором промежуточном расстоянии между ядрами рост энергии отталкивания уравнивает рост энергии связывания. Так, для иона H_2^+ , например, можно показать (рис. 2.24), что в области минимума полной энергии E ее абсолютное значение мало по сравнению с абсолютными величинами ее составляющих (рассчитанной методами квантовой химии энергии электрона E_e и энергии кулоновского отталкивания ядер U_a).

Итак, химическая связь образуется в результате того, что электрон оказывается на связывающей молекулярной орбитали. При этом зависимость энергии взаимодействия от расстояния между ядрами (кривая потенциальной энергии молекулы) имеет минимум, которому соответствует наиболее устойчивое состояние молекулы (рис. 2.25).

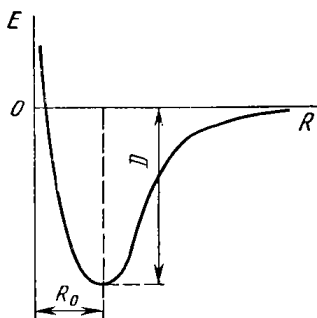


Рис. 2.25. Кривая потенциальной энергии $E(R)$ молекулы:

R_0 — равновесное расстояние между ядрами;
 D — энергия химической связи

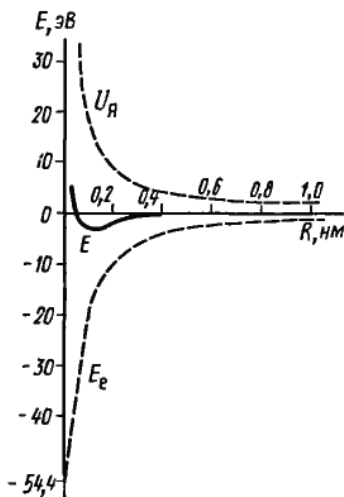


Рис. 2.24. Полная энергия E и ее составляющие (полная энергия электрона E_e и энергия отталкивания ядер U_a) как функции межъядерного расстояния для молекулярного иона H_2^+

Координата R_0 этого минимума равна среднему расстоянию между ядрами в молекуле, которое называется *длиной химической связи*. Глубина кривой в точке минимума представляет собой *энергию химической связи*, т. е. энергию, которую необходимо затратить, чтобы разрушить молекулу на исходные части. Энергия связи рассмотренного иона H_2^+ , образованного из частиц H и H^+ , $D = 2,7$ эВ; длина химической связи $R_0 = 0,106$ нм.

2.4.4. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали

Эти важные понятия метода МО можно пояснить на примере молекулярного иона H_2^+ . Проведем через середину отрезка, соединяющего протоны (p), перпендикулярно этому отрезку плоскость P (рис. 2.26). Будем рассматривать в этой системе электрон и ближайший к нему протон как атом водорода. Согласно этому условию, атом H находится по одну сторону от плоскости P , а приближающийся к нему протон — по другую сторону той же плоскости. В случае, изображенном на рис. 2.26, атом H находится справа от этой плоскости, а протон — слева от нее. При таком подходе перемещение электрона на другую сторону от плоскости P означало бы, что ядра поменялись ролями, т. е. левое ядро стало частью атома H , а правое — приближающимся к этому атому протоном. Дальнейшее рассуждение относится к конкретному случаю, когда электрон находится по одну сторону от плоскости P .

Вопрос об образовании иона H_2^+ сводится к анализу изменения энергии системы при сближении протона с атомом водорода. Прежде всего надо рассмотреть, как изменяется при этом потенциальная энергия. Изменение потенциальной энергии связано с возникновением электростатического притяжения приближающегося протона к электрону атома H и электростатического отталкивания между протонами. Это изменение потенциальной энергии равно

$$\Delta U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (2.31)$$

где R — расстояние между ядрами; r — расстояние между сближающимися протоном и электроном.



Рис. 2.26. Области связывания и разрыхления для частицы H_2^+

Если эта величина меньше нуля, то потенциальная энергия убывает и протон связывается с атомом Н. Если энергия больше нуля, то связь не образуется. При заданном расстоянии между ядрами R знак ΔU определяется расстоянием r , т. е. зависит от положения электрона. Это означает, что существует некоторая область, называемая областью связывания, нахождение электрона в которой приводит к связыванию протона с атомом Н. Если электрон находится в остальной части пространства, то потенциальная энергия растет. Эта область называется областью разрыхления. По каждую сторону от плоскости P область связывания ограничена сферой радиуса R , проведенной из точки, в которой находится приближающийся протон. Иными словами, область связывания есть область пересечения двух сфер радиуса R , проведенных из точек нахождения протонов.

Как и в отдельном атоме, в многоатомной системе состояние электрона описывается волновой функцией, которая, в частности, определяет вероятность пребывания электрона в различных областях пространства. Поскольку электрон в многоатомной системе находится в поле нескольких ядер, то соответствующие волновые функции называют *молекулярными орбиталями* (МО). Каждому фиксированному взаимному расположению ядер соответствует определенный набор волновых функций, задающих состояние электрона. Если при этом основная часть электронной плотности окажется сосредоточенной в области связывания, то такая орбиталь называется *связывающей* молекулярной орбиталью. Если же основная часть электронной плотности сосредоточена в области разрыхления, то орбиталь называют *разрыхляющей* (МО^{*}).

Итак, из двух перекрывающихся атомных орбиталей возникают две молекулярные орбитали — связывающая и разрыхляющая (МО^{*}).

Прежде всего отметим, что эффективно могут перекрываться только атомные орбитали внешнего электронного слоя. Атомные орбитали внутренних заполненных электронных слоев находятся на значительно меньшем расстоянии от ядра и при сближении атомов на расстояние, соответствующее длине химической связи, практически не перекрываются.

Рассмотренные σ - и σ^* -орбитали H_2^+ характеризуются симметричным распределением электронной плотности относительно оси, проходящей через ядра (осевая симметрия). Такой тип молекулярных орбиталей обладает максимальной симметрией, так как радиальная симметрия исключена из-за наличия нескольких ядер. Напомним, что все молекулярные орбитали, у которых распределение электронной плотности симметрично относительно оси, связывающей ядра, называют σ -орбиталями, а химические связи, которые образуются в результате расположения электронов на σ -орбиталях, называют σ -связями. Разрыхляющую орбиталь обозначают символом со звездочкой (этим индексом в химии обычно обозначают возбужденные состояния).

Из атомных s -орбиталей могут образоваться молекулярные орбитали только σ -типа. Обратное утверждение неверно, так как молекулярные σ -орбитали могут образовываться и при участии любых типов атомных орбиталей, в том числе гибридных, причем последние обеспечивают более эффективное перекрывание по линии связи.

На рис. 2.27 приведена схема перекрывания электронных облаков при образовании σ -связей с участием p -орбиталей и гибридных орбиталей.

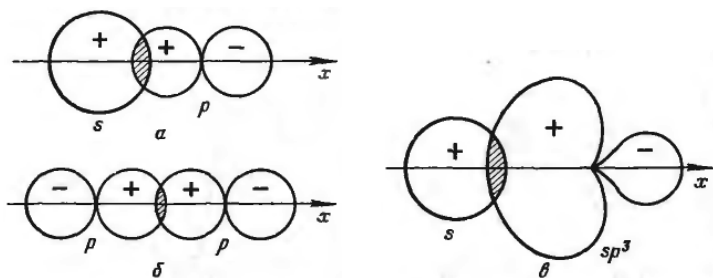


Рис. 2.27. Схема перекрывания атомных орбиталей с образованием σ -связи при участии p -орбиталей и гибридных орбиталей: a — перекрывание s - и p -; b — перекрывание p - и p -; c — перекрывание s - и sp^3 -орбиталей

На рис. 2.28 изображены электронные облака связывающих и разрыхляющих σ -орбиталей, образованных двумя s - или двумя p -орбиталями.

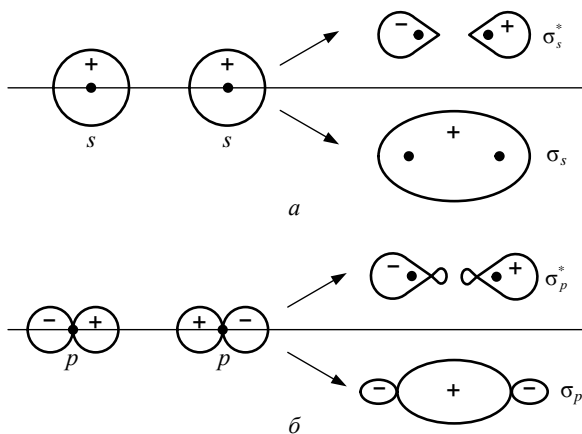


Рис. 2.28. Форма электронных облаков связывающих и разрыхляющих σ -орбиталей: a — образованный из двух s -; b — образованный из двух p -орбиталей

Образование молекулярных σ -орбиталей из атомных p -орбиталей происходит в случае, когда последние ориентированы вдоль линии, соединяющей ядра (примем это направление за ось Ox). Однако, помимо p_x -орбиталей, у обоих атомов существуют еще и p_y - и p_z -орбитали, которые тоже могут перекрываться, хотя и качественно другим образом, если их оси ориентированы параллельно. Схема перекрывания двух p_z -орбиталей соседних атомов изображена на рис. 2.29. Как видно из рисунка, при этом возникают две области максимального перекрывания, расположенные симметрично относительно линии, соединяющей ядра.

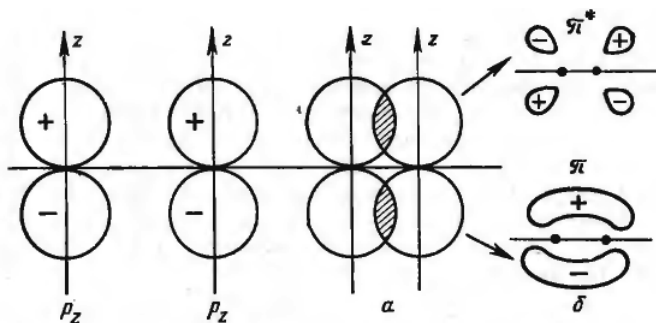


Рис. 2.29. Схема образования молекулярных π -орбиталей из атомных p -орбиталей:

a — схема перекрывания электронных облаков;
 $б$ — форма электронных облаков π - и π^* -орбиталей

В этом случае также образуются две молекулярные орбитали. Одна из них имеет два участка повышенной электронной плотности в области максимального перекрывания. Каждый из этих участков притягивает к себе ядра, и равнодействующая сил притяжения направлена по линии, соединяющей ядра. Эта орбиталь является связывающей. У другой орбитали, как и в случае σ^* -орбитали, электронная плотность в области максимального перекрывания понижена, и поэтому такая орбиталь является разрыхляющей.

Молекулярные орбитали описанного типа называют π -орбиталями. В их образовании могут участвовать только атомные орбитали с ненулевым орбитальным квантовым числом. Атомные s -орбитали ($l = 0$) не принимают участия в образовании π -орбиталей. Химическую связь, образованную при заполнении электронами π -орбитали, называют π -связью.

В отличие от σ -орбитали симметрия π -орбитали не является осевой. Электронная плотность на этой орбитали сконцентрирована вне линии, соединяющей ядра, и максимальна в плоскости, проходящей через оси образующих ее p -орбиталей.

σ - и π -связи представляют собой два наиболее распространенных типа химических связей, общим принципом образования которых служит заполнение электронами молекулярных орбиталей, возникающих при перекрывании атомных орбиталей исходных частиц. При этом из двух атомных орбиталей, как уже говорилось, всегда возникают две молекулярные орбитали, одна из которых связывающая, а другая — разрыхляющая.

2.4.5. Энергетические уровни МО

Энергия связывающих молекулярных орбиталей всегда ниже энергии разрыхляющих МО. Энергия связи возрастает при переходе от комбинаций АО первой оболочки к комбинациям АО второй и других оболочек с более высокими главными квантовыми числами. Энергия МО, образуемых из s -АО (σ_s), ниже энергии МО, образуемых из p -АО или d -АО. Наиболее простой случай приведен на рис. 2.30.

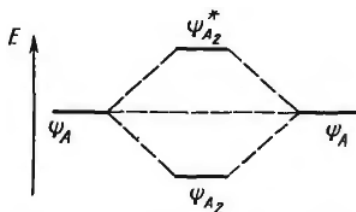


Рис. 2.30. Энергетическая диаграмма образования связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей ψ_{A_2} и $\psi_{A_2}^*$ из двух эквивалентных атомных орбиталей ψ_A

При размещении электронов на молекулярных орбиталях, как и в случае атомных орбиталей, необходимо учитывать принцип Паули. Следовательно, на двух орбиталях может находиться не более четырех электронов, по два на связывающей и разрыхляющей орбиталях. При этом связь будет достаточно прочной, если число электронов на связывающей орбитали превышает число электронов на разрыхляющей орбитали. Наиболее прочная связь образуется, когда два электрона (с антипараллельными спинами) находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая орбиталь пустая. Отсюда следует сформулированное еще до появления теории молекулярных орбиталей положение, что химическая связь образуется между атомами, имеющими по одному *неспаренному* электрону. Однако на самом деле могут существовать и одноэлектронные связи, как в H_2^+ , и трехэлектронная связь, если два электрона располагаются на связывающей, а один — на разрыхляющей орбитали. Известен,

например, молекулярный ион H_2^+ . Однако прочность одно- и трехэлектронных связей существенно ниже, чем двухэлектронных. Энергии связи составляют, эВ: $\text{H}_2^+ — 2,7$; $\text{H}_2 — 4,5$; $\text{H}_2^- — 0,2$.

Двухэлектронная связь может образоваться двумя способами: при взаимодействии атомов, имеющих по одному неспаренному электрону, или при взаимодействии атомов (ионов), один из которых имеет на исходной атомной орбитали пару электронов, а второй — вакантную орбиталь. Например, молекула H_2 может образоваться из двух атомов H , имеющих по одному неспаренному электрону на $1s$ -орбиталях. Так, водород образуется при электролизе растворов кислот: на катоде ионы H^+ получают электрон и переходят в атомы H , которые объединяются в молекулы H_2 . Такая же молекула H_2 образуется из иона H^+ и гидрид-иона H^- , например, при растворении гидрида натрия NaNH в кислоте. Протон имеет вакантную $1s$ -орбиталь, а у гидрид-иона на $1s$ -орбитали имеются два спаренных электрона.

Рассмотрим образование двухатомных молекул из атомов элементов второго периода периодической системы. Ограничимся гомоядерными молекулами, т. е. молекулами, построенными из одинаковых атомов, а также образующимися из них ионами. Молекулярные орбитали возникают за счет перекрывания орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. В двух последних случаях образуются π -орбитали. Расположение энергетических уровней при этом несколько различается для разных элементов. Из рис. 2.31 видно, что оба уровня, соответствующие молекулярным орбиталям, возникающим из атомных орбиталей $1s$ и $2s$, располагаются ниже системы уровней, образованных $2p$ -орбиталями. Из трех энергетически эквивалентных пар $2p$ -орбиталей формируются две молекулярные σ -орбитали (обозначаются как σ_{2p_x} и $\sigma_{2p_x}^*$) и четыре попарно эквивалентные π -орбитали — связывающие π_{2p_y} и π_{2p_z} и разрыхляющие $\pi_{2p_y}^*$ и $\pi_{2p_z}^*$.

Относительное положение энергетических уровней связывающих орбиталей σ_{2p} и π_{2p} гомоядерных молекул изменяется при переходе от элементов начала периода к элементам конца периода: для молекул B_2 , C_2 и N_2 орбиталь σ_{2p} имеет более высокую энергию, чем π_{2p} (рис. 2.31, а), а для O_2 и F_2 — наоборот (рис. 2.31, б). Последовательно заполняя молекулярные орбитали электронами, с помощью энергетической диаграммы можно объяснить свойства гомоядерных молекул, образующихся из элементов второго периода.

При объединении двух атомов Li два $2s$ -электрона заполняют одну σ_{2s} -орбиталь — так образуется устойчивая молекула Li_2 . Энергия связи ее невелика, что характерно для щелочных металлов, не очень прочно удерживающих свой внешний электрон. Тем не менее здесь присутствует нормальная σ -связь. Из атомов бериллия молекула Be_2 образоваться не может, так как каждый атом Be имеет на $2s$ -орбиталях по два электрона

и при сближении они попадают попарно на связывающую и разрыхляющую орбитали, т. е. в итоге связывания не происходит.

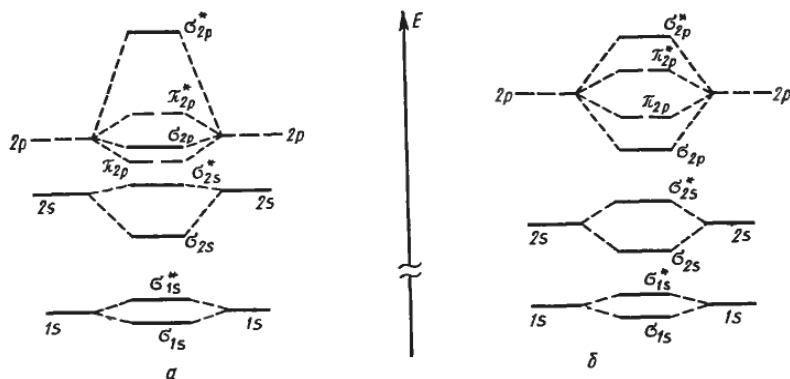


Рис. 2.31. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода:
 a — B_2 , C_2 , N_2 ; b — O_2 , F_2

Начиная с бора, в двухатомных гомоядерных молекулах происходит заполнение молекулярных орбиталей, образованных из атомных p -орбиталей. В молекуле B_2 заполнены σ_{2s} - и σ_{2s}^* -орбитали, а два следующих электрона попадают на орбитали $\pi_{2p_{y,z}}$. Так как таких орбиталей две и они совершенно эквивалентны, то в соответствии с первым правилом Хунда электроны оказываются на разных орбиталях. Поэтому молекула B_2 имеет спин 1, а не 0, как у рассмотренной ранее молекулы Li_2 . Состояние со спином, равным 1, называется триплетным (три возможных состояния суммарного спина электрона), в отличие от синглетных состояний с единственным спиновым состоянием, отвечающим спину, равному 0. Так, синглетным является основное состояние молекулы C_2 , у которой два дополнительных электрона завершают заполнение молекулярных орбиталей π_{2p} .

Важной характеристикой, определяющей прочность связи молекулы, является разность между числом электронов на связывающих ($N_{св}$) и разрыхляющих (N_p) орбиталях; эту разность, деленную на два, называемую порядком связи (n):

$$n = \frac{N_{св} - N_p}{2}. \quad (2.32)$$

Порядок связи молекул H_2 , Li_2 и B_2 равен единице, молекулы C_2 — двум. Атомы азота объединяются в молекулу N_2 , у которой заполнены связывающие орбитали: σ_{2s} , σ_{2p_x} , две $\pi_{2p_{y,z}}$ и разрыхляющие орбитали σ_{2s}^* . Таким образом, порядок связи в молекуле азота равен трем. Известна частица N_2^+ , у которой нет одного электрона на верхних связывающих орбиталях, и порядок связи в ней равен 2,5. Эта частица несколько менее прочная, чем молекула N_2 .

В молекуле O_2 два электрона располагаются на разрыхляющих $\pi_{2p_{y,z}}^*$ -орбиталях. Согласно правилу Хунда они находятся по одному на каждой из двух идентичных орбиталей, следовательно, основное состояние молекулы O_2 — триплетное, с суммарным спином, равным 1. Известен и синглетный O_2 , в котором два электрона с антипараллельными спинами располагаются на одной из двух эквивалентных $\pi_{2p_{y,z}}^*$ -орбиталей. Это состояние является возбужденным и возникает лишь в некоторых определенных ситуациях. Химические свойства синглетного кислорода существенно отличаются от свойств обычного триплетного кислорода.

Несмотря на наличие двух неспаренных электронов, порядок связи в молекуле кислорода равен двум, так как на его связывающих орбиталях находится восемь, а на разрыхляющих — всего четыре электрона внешнего электронного слоя. Спаривание электронов, т. е. попадание двух электронов на одну орбиталь отнюдь не является причиной образования связи — оно лишь следствие того, что электроны занимают максимальное число мест на связывающих орбиталях. В случае молекул O_2 и C_2 в соответствии с правилом Хунда наличие двух неспаренных электронов на двух эквивалентных орбиталях соответствует более низкой энергии, чем при наличии двух спаренных электронов на одной из этих орбиталей (т. е. такое состояние энергетически более выгодно). Так как самый высокий по энергии заполненный энергетический уровень в молекуле O_2 соответствует разрыхляющей орбитали, то удаление одного электрона приводит к увеличению порядка связи; он становится равным 2,5. Связь в ионе O_2^+ несколько прочнее, чем в молекуле O_2 . Наоборот, связь в ионе O_2^- слабее, чем в O_2 , так как при образовании такой частицы еще один электрон попадет на разрыхляющую орбиталь $\pi_{2p_{y,z}}$.

В молекуле F_2 порядок связи равен 1, и эта молекула сравнительно малопрочная.

Характеристики гомоядерных молекул элементов второго периода и их некоторых ионов приведены в табл. 2.10.

**Некоторые характеристики гомоядерных двухатомных частиц,
образованных элементами второго периода**

Частица	Энергия связи, эВ	Длина связи, нм	Порядок связи
B ₂	3,0	0,159	1,0
C ₂	6,5	0,124	2,0
N ₂	9,8	0,110	3,0
O ₂	5,1	0,121	2,0
F ₂	1,6	0,144	1,0
N ₂ ⁺	8,7	0,112	2,5
O ₂ ⁺	6,5	0,112	2,5
O ₂ ⁻	4,1	1,444	1,5

Из табл. 2.10 видно, что имеет место хорошая корреляция рассматриваемых величин с порядком связи: с возрастанием последнего энергия связи возрастает, а равновесное состояние между ядрами уменьшается.

Образование молекулярных ионов из молекул может происходить в результате удаления или присоединения электронов. Отрыв электрона от нейтральной молекулы всегда требует затраты энергии (в виде излучения, электронным или ионным ударом); минимальная величина этой энергии,

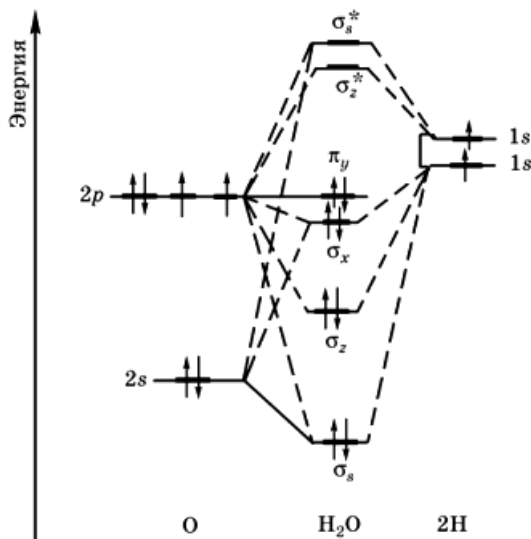


Рис. 2.32. Молекулярные орбитали в молекуле воды
(1s-АО атома кислорода не показаны)

как и для атомов, называется потенциалом ионизации. Например, потенциал ионизации молекулы O_2 составляет 12,1 эВ, в N_2 — 15,6 эВ. Некоторые молекулы способны присоединять электрон с выигрышем энергии (сродство к электрону); при этом электрон попадает на незанятую молекулярную орбиталь с наименьшей энергией. Для молекулы O_2 сродство к электрону равно 0,5 эВ, а для F_2 — 3,1 эВ.

Приведенные МО-диаграммы гомоядерных молекул симметричны: атомные орбитали взаимодействующих атомов обладают одинаковой энергией, каждая МО содержит равные вклады от атомных орбиталей каждого атома. Для гетероядерных молекул МО-диаграммы такой симметрией не обладают. Вклад атомных орбиталей атома в МО определяется его электроотрицательностью: чем больше электроотрицательность, тем больше вклад АО в формирование связывающих МО. АО менее электроотрицательного атома помещают на диаграмме ближе к разрыхляющим МО. На рис. 2.32 представлена для примера диаграмма для молекулы воды.

2.4.6. Электронные конфигурации молекул

Образование химической связи можно записать через электронные конфигурации атомов и молекул. У символов химических связей (σ , π) ставят индекс атомных орбиталей (σ_{ns} , σ_{np} , π_{np} и т. д.). Разрыхляющие молекулярные орбитали отмечают звездочкой (*).

Остановимся на двухатомных молекулах. Начнем с рассмотрения простейшей молекулы H_2^+ (молекулярный ион). Единственный электрон этой молекулы в основном состоянии находится на σ_{1s} -орбитали, следовательно, электронная конфигурация этой молекулы будет $H_2^+ (\sigma_{1s}^1)$.

В молекуле H_2 оба электрона в соответствии с принципом Паули могут занимать связывающую σ_{1s} -орбиталь, имея противоположные спины. H_2 имеет электронную формулу (σ_{1s}^2) . У молекулярного иона He_2^+ три электрона расположены так: $(\sigma_{1s}^2)(\sigma_{1s}^{*1})$, т. е. два электрона на связывающей орбитали и один на разрыхляющей: $He_2^+ [(\sigma_{1s}^2)(\sigma_{1s}^{*1})]$. В случае молекулы He_2 , содержащей четыре электрона, надо записать $He_2 (\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2})$, т. е. два электрона на связывающей и два на разрыхляющей орбиталях.

Молекулы H_2 , H_2^+ , He_2^+ являются устойчивыми, так как при их образовании получается выигрыш в энергии по сравнению с системой двух изолированных атомов. Чем больше электронов находится на связывающих орбиталях, тем более прочная молекула, меньше межатомное расстояние и большая энергия связи, например H_2^+ и H_2 .

Анализ энергетических диаграмм двухатомных молекул из атомов второго периода таблицы Д. И. Менделеева показывает, что для молекул

O_2 , F_2 , Ne_2 уровни σ_{2p_x} и π_{2p_y} , π_{2p_z} поменялись местами по сравнению с молекулами в ряду Li_2-N_2 . Расчеты показывают, что если эта разность велика (больше 12 эВ), то энергетический уровень σ_{2p_x} ниже, чем уровни π_{2p_y} , π_{2p_z} .

Рассмотрим с этих позиций молекулу B_2 и запишем для нее возможные конфигурации, если заранее неизвестно, что лежит ниже по энергиям: σ_{2p} или π_{2p} .

$$I. B_2 (\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_y}^1 \pi_{2p_z}^1).$$

$$II. B_2 (\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_x}^2).$$

В первом случае молекула B_2 будет иметь нескомпенсированный спин, т. е. будет парамагнитна, а во втором полный спин молекулы равен нулю — она диамагнитна. Так как экспериментально известно, что молекула парамагнитна, для нее следует выбрать схему уровней, как в случае I.

Аналогичным образом можно показать, что парамагнетизм молекулы O_2 требует, чтобы разрыхляющие орбитали $\pi_{2p_y}^*$, $\pi_{2p_x}^*$ были энергетически ниже разрыхляющей $\sigma_{2p_z}^*$ -орбитали.

Простое объяснение парамагнетизма молекулы кислорода было одним из первых практических достижений метода МО.

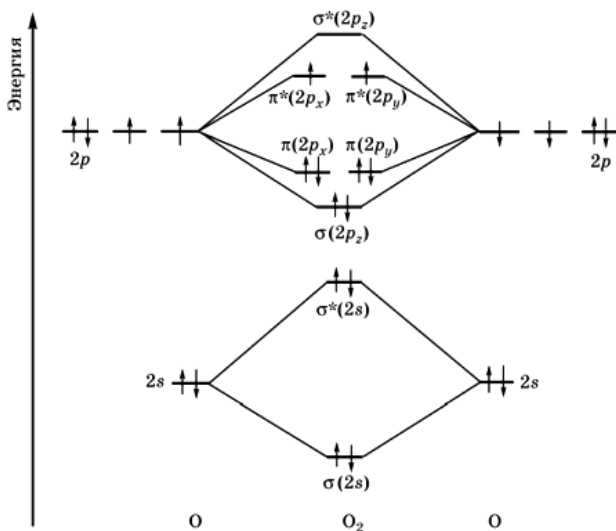


Рис. 2.33. Молекулярные орбитали в молекуле кислорода (1s-АО не показаны; ядра атомов лежат по оси z)

Действительно, заселение молекулярных орбиталей в молекуле кислорода 16 электронами приводит к следующему результату: на π^* -орбитали оказываются два неспаренных электрона (рис. 2.33).

Электронная формула молекулы O_2 выглядит следующим образом:
 $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2$.

Двухатомная молекула фтора F_2 диамагнитна. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей имеет вид, показанный на рис. 2.34.

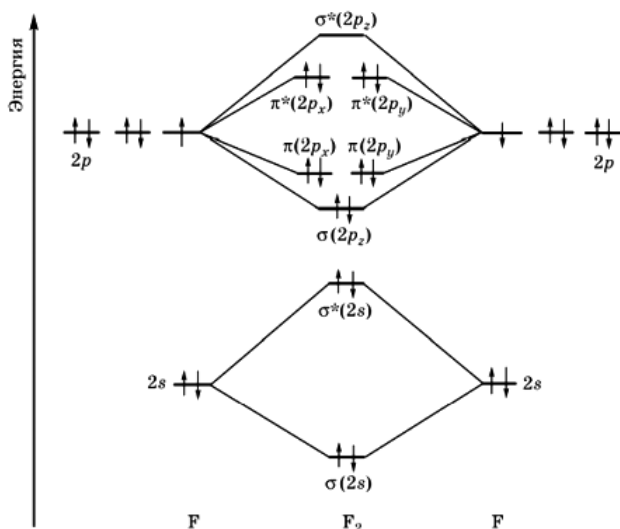


Рис. 2.34. Молекулярные орбитали в молекуле фтора ($1s$ -АО не показаны; ядра атомов лежат по оси z)

В этом случае все электроны, занимающие МО в этой молекуле, являются спаренными. В молекуле фтора 18 электронов распределены по молекулярным орбиталим так: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4$.

Молекулы Be_2 и Ne_2 будут неустойчивыми, так как у них порядок связи равен нулю (аналог молекулы He_2). Приведенная схема позволяет предсказать сравнительную устойчивость соответствующих положительных и отрицательных ионов. Так, молекулярный ион O_2^+ будет более устойчивым, чем O_2^- , так как в первом случае с разрыхляющих орбиталей π_{2p}^* удаляется один электрон, а во втором — добавляется.

Запишем также электронную конфигурацию селена. Так как селен является аналогом кислорода и находится в четвертом периоде, то его

внешняя оболочка будет $\text{Se}(\dots 4s^2 4p^4)$. Значит, в молекуле Se_2 на молекулярных орбиталях будут расположены 12 электронов. Согласно принципу Паули и правилу Хунда, они займут орбитали $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_y^2 \pi_z^2 \pi_y^{*1} \pi_z^{*1}$. Тогда конфигурация внешнего слоя молекулы запишется в следующем виде: $\text{Se}(\sigma_{4s})^2 (\sigma_{4s}^*)^2 (\pi_{4p_y})^2 (\pi_{4p_z})^2 (\pi_{4p_y}^*)^1 (\pi_{4p_z}^*)^1$.

2.5. Ионная связь

Такого типа связь осуществляется между противоположно заряженными ионами и образуется в результате простого электростатического притяжения ионов друг к другу. Сближение двух или нескольких атомов, из которых часть стремится к присоединению, а часть — к отдаче электронов, приводит к перераспределению электронов во внешних слоях этих атомов. Образовавшиеся в результате такого перераспределения разноименно заряженные ионы взаимно притягиваются, образуя молекулу или соединение с ионной связью.

Рассмотрим образование молекулы NaCl из атомов Na и Cl . Запишем конфигурации соответствующих атомов и ионов и проанализируем их взаимодействие.

$\text{Na} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$, $\text{Na}^+ (1s^2 2s^2 2p^6)$;

$\text{Cl} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5)$, $\text{Cl}^- (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$;

$\text{Na} = \text{Na}^+ + e$; $\text{Cl}^- = \text{Cl} + e$; $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}$.

Составим энергетический баланс образовавшейся ионной пары (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Энергетический баланс для схемы образования молекулы NaCl

Образование Na^+Cl^-	Энергия, эВ	
	затрачиваемая	освобождаемая
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$ (энергия ионизации I)	5,1	—
$\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^-$ (электронное сродство $E_{\text{ср}}$)	—	3,6
Образование отдельных ионов Na^+ и Cl^-	$5,1 - 3,6 = 1,5$	—
Кулоновская энергия ионной пары Na^+Cl^-	—	5,7
Энергия отталкивания ионной пары	0,2	—
Образование ионной пары Na^+Cl^- :		
из отдельных ионов		$5,7 - 0,2 = 5,5$
из отдельных атомов (энергия диссоциации)		$5,5 - 1,5 = 4,0$

Очевидно, чтобы образовать ионную пару, необходимо затратить энергию, равную $(I - E_{\text{ср}}) = (5,1 - 3,6) = 1,5$ эВ. Но создание этой пары само по себе не дает стабильной молекулы.

Образованная пара обладает сильным взаимным притяжением, энергия которого приводит к образованию молекулы NaCl. Это электростатическая энергия:

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}, \quad (2.33)$$

где $r_0 = 0,25$ нм — экспериментально наблюдаемое расстояние в молекуле NaCl, знак «минус» показывает, что это энергия притяжения ($E = 5,7$ эВ).

Энергия отталкивания (~0,2 эВ) незначительна. Величина энергии ионной пары хлорида натрия (5,5 эВ) больше величины энергии отдельных ионов (1,5 эВ) на 4,0 эВ. Эта разница называется энергией диссоциации ионной пары. У NaCl она довольно большая, что указывает на высокую ее стабильность.

Ионная связь между атомами *A* и *B* тем более вероятна, чем «легче» теряет электрон один атом (малое значение потенциала ионизации *I*) и «легче» присоединяет один электрон другой (большие значения сродства к электрону $E_{\text{ср}}$), т. е. чем меньше электроотрицательность X_A одного и больше X_B другого атома. Самые большие значения X у галогенов, а самые малые — у щелочных металлов, между ними наиболее вероятна ионная связь. Зависимость между электроотрицательностью и степенью ионности приведена в табл. 2.12.

Таблица 2.12

**Соотношение между разностью электроотрицательности ($X_A - X_B$)
и степенью ионности связи**

$X_A - X_B$	Степень ионности связи, %	$X_A - X_B$	Степень ионности связи, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

При переходе от молекулы к ионному кристаллу необходимо учесть взаимодействие между всеми ионами, образующими кристалл.

Следует отметить, что важнейшей особенностью ионной связи является ее ненасыщаемость и ненаправленность. Поле, создаваемое ионом, имеет сферическую симметрию, все находящиеся в этом поле другие ионы

испытывают его действие. В результате ионы в кристалле образуют трехмерную беспредельную решетку, в узлах которой правильно чередуются катионы и анионы. Отдельных молекул в решетках солей типа KCl нет.

Кристаллическую решетку ионного соединения можно рассматривать как бесконечное повторение минимального трехмерного участка (параллелепипеда), называемого *элементарной ячейкой*. В соответствии с симметрией элементарной ячейки кристаллическую решетку относят к одной из кристаллических систем (сингоний): кубической, тетрагональной, гексагональной, тригональной, орторомбической, моноклинной и триклинной (в порядке убывания симметрии). Ненасыщаемость и ненправленность ионной связи приводят в большинстве ионных кристаллов к образованию структур так называемых плотнейших упаковок. Это кубические решетки типов NaCl и CsCl (рис. 2.35), сфалерита ZnS и флюорита CaF₂, гексагональные типа ZnO и др.

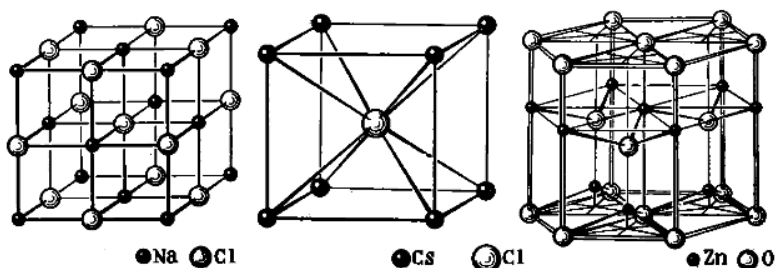


Рис. 2.35. Решетки структурных типов NaCl, CsCl, ZnO

Важнейшей характеристикой структурного типа кристалла является координационное число (КЧ).

В соответствии с законами электростатики ионы в кристаллах располагаются так, что данный ион окружен максимально возможным количеством противоположно заряженных ионов. Число ионов, образующих ближайший слой вокруг ионов (координационное число), зависит от размеров ионов и их зарядов. Из рис. 2.35 видно, что каждый катион NaCl окружен шестью анионами на расстоянии r_0 , на расстоянии $\sqrt{2}r_0$ находятся 12 катионов, на расстоянии $\sqrt{3}r_0$ — восемь ионов и т. д. Алгебраическая сумма этого ряда равна

$$\frac{6}{r_0} - \frac{12}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8}{\sqrt{3}r_0} - \dots = \frac{M}{r_0}, \quad (2.34)$$

где $M = 1,748$ — постоянная Маделунга для NaCl и $r_0 = 0,28$ нм. Это значение мало отличается от экспериментально наблюдаемого ($r_0 = 0,25$ нм).

Для соединений ионного типа можно ввести понятие *ионного радиуса*. В этом случае сумма ионных радиусов равна равновесному расстоянию между ионами в кристалле (r_0):

$$r_0 = r_{\text{к}} + r_{\text{А}}. \quad (2.35)$$

Приняв для радиусов ионов фтора и кислорода на основе физических представлений значения $r(\text{F}^-) = 1,33 \cdot 10^{-10}$ и $r(\text{O}^{2-}) = 1,32 \cdot 10^{-10}$ м, В. Гольдшмидт по измеренным межъядерным расстояниям вычислил радиусы остальных ионов, исходя из принципа аддитивности (уравнение (2.35) и табл. 2.13).

Таблица 2.13

Кристаллохимические радиусы некоторых ионов для КЧ = 6

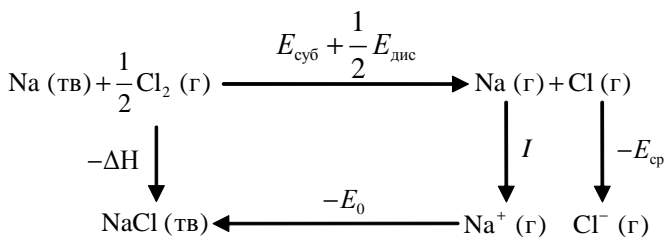
Ион	Радиус, $\cdot 10^{-10}$, м	Ион	Радиус, $\cdot 10^{-10}$, м
Li^+	0,78	Be^{2+}	0,34
Na^+	0,98	Mg^{2+}	0,78
K^+	1,33	Ca^{2+}	1,06
Rb^+	1,49	Sr^{2+}	1,27
Ca^+	1,65	Ba^{2+}	1,43
Al^{3+}	0,57	Br^-	1,96
Ce^{3+}	0,83	I^-	2,20
Y^{3+}	1,06	O^{2-}	1,32
La^{3+}	1,22	S^{2-}	1,74
F^-	1,33	Se^{2-}	1,91
Cl^-	1,81	Te^{2-}	2,11

Используются и другие системы радиусов ионов — Полинга, Белова и Бокия и др. Все эти радиусы следует рассматривать как эффективные величины, удобные для расчета расстояния в кристаллах, так как само понятие радиуса атома или иона носит чисто качественный характер.

Теория ионных кристаллов исходит из того, что в решетке существуют дальнедействующие электростатические силы притяжения между разноименными ионами и отталкивания между одноименными. Любой рассматриваемый ион в решетке непосредственно окружен противоионами, а одноименные ионы расположены за ними, и такое чередование сохраняется во всей решетке. Поэтому энергия кулоновского притяжения разноименных ионов преобладает над кулоновским отталкиванием. Надо учитывать также квантово-механическое отталкивание ионов. Однако вклад такого отталкивания невелик, как и вклады поляризации и ван-дер-ваальсового притяжения ионов. Максимально устойчивой равновесной структуре кристаллической решетки отвечает минимум энергии. Им же определяется и равновесное расстояние между ионами.

Различные физические свойства кристалла зависят от устойчивости его решетки. Мерой устойчивости считают изменение энергии в процессе распада 1 моль кристалла при 0 К на бесконечно удаленные ионы в основном состоянии. Эту величину называют *энергией ионной кристаллической решетки* и обозначают $U_{\text{реш}}$. Часто называют энергией ионной решетки изменение энтальпии в том же процессе при 298 К.

Энергия решетки ионных кристаллов может быть вычислена с помощью кругового процесса, известного под названием цикла Борна — Габера. Для NaCl этот цикл можно изобразить следующим образом:



Величины имеют знак «+», если энергия затрачивается, и «-», если энергия выделяется.

$E_{\text{суб}}$ — энергия сублимации (энергия, необходимая для получения из твердого Na газообразных атомов Na); $E_{\text{дис}}$ — энергия диссоциации (энергия, требуемая для получения газообразных атомов Cl, равная половине энергии ковалентной связи молекулы Cl_2); I — потенциал ионизации; $E_{\text{ср}}$ — энергия сродства; E_0 — энергия решетки NaCl; ΔH — теплота образования твердого NaCl из твердого Na и газообразного хлора.

На основании цикла имеем:

$$-\Delta H = E_{\text{суб}} + \frac{1}{2} E_{\text{дис}} + I - E_{\text{ср}} - E_0,$$

откуда

$$E_0 = \Delta H + E_{\text{суб}} + \frac{1}{2} E_{\text{дис}} + I - E_{\text{ср}}. \quad (2.36)$$

В табл. 2.14 приведены данные для расчета энергии связи NaCl по уравнению (2.36). Эта величина в пределах ошибок эксперимента согласуется с величиной 759,1 кДж/моль, полученной прямым измерением газового равновесия $\text{NaCl (г)} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{г}) + \text{Cl}^- (\text{г})$.

Термодинамические данные для расчета энергии связи в NaCl

Слагаемое	Значение, ккал/моль
Теплота образования NaCl (тв)	$\Delta H = 411,1$
Энергия сублимации Na	$E_{\text{суб}} = 108,9$
Половина энергии связи Cl ₂	$1/2E_{\text{дис}} = 1/2E(\text{Cl}-\text{Cl}) = 121,4$
Энергия ионизации Na	$I_{\text{Na}} = 494,0$
Энергия сродства к электрону Cl	$E_{\text{ср}} = 362,2$
	$E_0 = 773,3 \text{ ккал/моль} \approx 8 \text{ эВ}$

В 1943 г. советским ученым А. Ф. Капустинским была предложена простая формула для расчета энергии ионной связи бинарных кристаллов, содержащих ионы с зарядами z_1 и z_2 :

$$E_0 = \frac{1214,6 z_1 z_2}{r_{\text{к}} + r_{\text{а}}} \left(1 - \frac{0,345}{r_{\text{к}} + r_{\text{а}}} \right) \text{ кДж/моль}, \quad (2.37)$$

где $(r_{\text{к}} + r_{\text{а}})$ — сумма ионных радиусов катиона (к) и аниона (а).

В табл. 2.15 приведены значения энергий, полученные по уравнениям (2.36) и (2.37).

Т а б л и ц а 2.15

**Энергия кристаллической решетки
галогенидов щелочных металлов, кДж/моль**

Галогенид	Цикл Борна — Габер	Уравнение (2.37)	Галогенид	Цикл Борна — Габер	Уравнение (2.37)
LiF	1009,9	963,0	NaBr	736,5	728,5
LiCl	829,8	812,2	NaI	688,7	680,8
LiBr	789,2	774,6	KF	801,8	797,2
LiI	734,4	720,5	KCl	698,4	687,9
NaF	904,3	894,3	KBr	672,8	660,7
NaCl	773,3	760,7	KI	632,2	620,9

2.6. Металлическая связь

Все металлы, кроме ртути, в обычных условиях являются кристаллическими веществами.

Металлическая связь — химическая связь в металлах, характеризующаяся взаимодействием свободных делокализованных по всей

кристаллической решетке электронов с катионами металла, находящимися в ее узлах (рис. 2.36).

Когда два атома металла сближаются, как это происходит в твердых телах, орбитали их внешних оболочек перекрываются, образуя молекулярные орбитали. Если приближается третий атом, то его атомные орбитали могут перекрываться с орбиталями первых двух атомов, давая еще одну молекулярную орбиталь. При большом числе атомов возникает большое число трехмерных молекулярных орбиталей, простирающихся во всех направлениях. Вследствие многократного перекрывания атомных орбиталей внешние электроны каждого атома испытывают влияние большого числа атомов. Электроны могут свободно двигаться по всей решетке, т. е. не локализованы, как прежде, во внешней оболочке какого-то одного атома: они делокализованы. При уходе электронов остаются катионы металла. Эти катионы не разлетаются вследствие отталкивания между ними, потому что каждый катион притягивается делокализованным электронным облаком, заполняющим пространство между ними.

Типичными характеристиками металла являются механическая ковкость, оптическая непрозрачность, высокая отражательная способность, хорошие тепло- и электропроводность.

Для электронных конфигураций типичных металлов характерно наличие одного или двух электронов на внешней s -орбитали.

Энергию металлической связи из общих соображений можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{от}} = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}, \quad (2.38)$$

выражающих соотношение сил притяжения ($U_{\text{пр}}$) и отталкивания ($U_{\text{от}}$) в зависимости от расстояния (r) между сближающимися атомами. При этом A , B , n , m — положительные константы, характеризующие двух-атомную систему, причем $n = 1$, $m = 2$.

Графически это уравнение представляет собой потенциальную кривую $U = f(r)$ с минимумом энергии (см., например, рис. 2.25). Металлическая связь осуществляется за счет понижения потенциальной энергии валентных электронов при плотной упаковке атомных остовов по сравнению со свободными атомами.

Энергия металлической связи характеризуется *энергией сублимации*. Для щелочных металлов энергия сублимации в 1,5–2 раза выше, чем энергия диссоциации их двухатомных молекул. Если подсчитать энергию

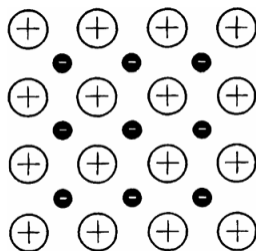


Рис. 2.36.

Металлическая связь

связи в металле на одну связь, то она будет значительно меньше, чем в соответствующей молекуле. Ослабление связей в кристаллах по сравнению с молекулами приводит к увеличению межатомных расстояний на 10–15% в кристаллах по сравнению с молекулами. Так, в металле Li, имеющем гранецентрированную решетку, энергия на одну связь равна $1,4/12 = 0,12$ эВ, а энергия диссоциации равна 1,14 эВ.

Рентгеноструктурные исследования позволили выявить три основных типа структур металла. В *гексагональной* плотной упаковке и в *гранецентрированной кубической* плотной упаковке атомы металла занимают 74% всего объема, в *объемоцентрированной кубической* структуре атомы занимают 68% всего объема.

Формально металлическая связь в вышеописанной интерпретации сочетает в себе некоторые элементы ковалентной (обобществление электронов) и ионной (наличие катионов) связей, являясь промежуточной между первой и второй. Лишь квантово-механические методы позволяют строго и обоснованно охарактеризовать ее природу.

2.7. Межмолекулярное взаимодействие

Основными типами межмолекулярного взаимодействия являются ван-дер-ваальсовская и водородная связь. Природа их, как и других разновидностей, электростатическая.

2.7.1. Силы Ван-дер-Ваальса

Для сближения молекул при переходах в жидкое или твердое состояние между ними должны действовать силы притяжения. Изучая свойства газов, голландский физик Я. Ван-дер-Ваальс пришел к выводу о существовании неионных и нековалентных по своей природе сил притяжения и отталкивания между молекулами. Такие силы имеют различное происхождение, но носят общее название *сил Ван-дер-Ваальса*.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие и химическая связь сильно различаются по энергиям разрыва связи. Наиболее прочные молекулы с химической связью — молекулы CO и I₂ — характеризуются энергиями диссоциации, равными соответственно 11,09 и 9,7 эВ. Наиболее непрочными молекулами с химической связью, видимо, являются молекулы щелочных металлов. Из-за большого размера атомов щелочных металлов они оказываются рыхлыми, поэтому им отвечают невысокие значения энергии диссоциации. Так, энергия диссоциации молекулы Cs₂ составляет 0,45 эВ, молекулы K₂ — 0,5 эВ. Энергии диссоциации остальных молекул с химической связью находятся в промежутке между указанными предельными случаями и оказываются порядка электронвольт.

Ван-дер-ваальсова связь описывает слабые силы, существующие между молекулами. Например, инертные газы при очень низких температурах (вблизи абсолютного нуля) могут быть переведены в жидкое или твердое состояние. Такие же силы действуют и при взаимодействии между насыщенными молекулами H_2 , O_2 , CH_4 и т. д. Ван-дер-ваальсова энергия имеет величины 20–40 кДж/моль, что на порядок меньше, чем ковалентные силы. Так, например, чтобы разорвать молекулу Cl_2 на атомы, необходимо затратить энергию порядка 240 кДж/моль, в то время как энергия ван-дер-ваальсовой связи между молекулами Cl_2 составляет 30,9 кДж/моль.

Наличие ван-дер-ваальсовых сил можно объяснить существованием (или образованием) у молекул дипольного момента.

Дипольные моменты μ различных связей колеблются в пределах 0,1–10 D. Самые большие μ отвечают ионным связям. В большинстве случаев полярность связи (величина μ) пропорциональна разности электроотрицательности связанных атомов. Это видно, например, при сравнении μ и $\Delta\text{ЭО}$ в ряду молекул галогеноводородов (табл. 2.16).

Таблица 2.16

**Влияние разности электроотрицательности ($\Delta\text{ЭО}$)
связанных атомов на величину полярности связи (μ)**

Показатель	H_2	CO	HI	HBr	HCl	HF	NaCl	KCl
μ , D	0	0,11	0,38	0,79	1,07	1,73	9,0	10,1
$\Delta\text{ЭО}$	0	1,0	0,4	0,7	0,9	1,91	2,1	2,2

Значения дипольных моментов некоторых молекул приведены в табл. 2.17. Рассматривая полярные и неполярные молекулы, мы исходили из того, что на молекулы не действуют извне никакие силы.

Таблица 2.17

Дипольные моменты некоторых многоядерных молекул

Показатель	CO_2	N_2O	NO_2	NH_3	H_2O
μ , D	0	0,16	0,32	1,48	1,84

Остановимся несколько подробнее на природе ван-дер-ваальсовых сил. Согласно классической теории, молекулярные взаимодействия можно разделить на три типа: ориентационные, индукционные и дисперсионные (рис. 2.37). Эти типы межмолекулярных взаимодействий различают только при классическом рассмотрении, с точки зрения квантовой ме-

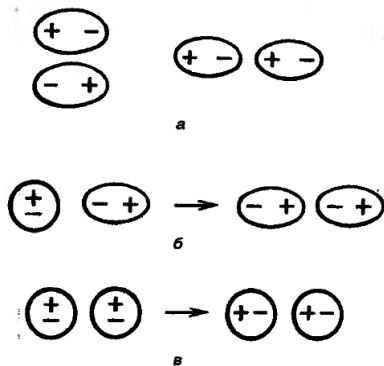


Рис. 2.37. Силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса:

a — диполь-дипольное (ориентационное);
б — индукционное; *в* — дисперсионное

трами диполей. Чем больше длины диполей взаимодействующих молекул, тем энергия ориентационного взаимодействия больше. Так как тепловое движение молекул нарушает ориентацию, то повышение температуры ослабляет силы ориентационного взаимодействия.

Индукционное взаимодействие относится к типу полярная-неполярная молекула. В неполярной молекуле *B*, характеризующейся нулевым значением постоянного дипольного момента $\mu_p^B = 0$, электрическое поле полярной молекулы *A* может индуцировать диполь с $\mu_i^B \neq 0$. Следовательно, молекула *B* становится индуцированно-полярной. Между постоянным диполем молекулы *A* и индуцированным диполем молекулы *B* возникает индукционное взаимодействие. Чем выше поляризуемость α молекулы *B*, тем больше величина возникающего в ней индуцированного момента μ_i^B и тем сильнее индукционное взаимодействие.

Поляризуемость α — это объем (в \AA^3), который может заполнить смещающееся электронное облако. Например, у Li $\alpha = 0,029$, а у Cs^+ $\alpha = 2,57$, т. е. с ростом радиуса положительного иона его поляризуемость возрастает. Так как индуцирование приводит к изменению или деформации электронной оболочки молекулы, то этот тип взаимодействия иногда называют деформационным.

Индуцирование неполярной молекулы зависит от напряженности электрического поля полярной молекулы, и поэтому индуцированный эффект не зависит от температуры.

Дисперсионное взаимодействие относится к типу неполярная-неполярная молекула. Хотя у обеих неполярных молекул дипольный момент

ханики все эти взаимодействия едины по своему происхождению и обусловлены электростатическим взаимодействием.

Ориентационное взаимодействие относится к взаимодействию двух полярных молекул. Сущность его сводится к тому, что вследствие взаимодействия дипольных моментов происходит их переориентация относительно друг друга, так что положительный конец одного диполя притягивает к себе отрицательный конец другого диполя. Это притяжение должно уравниваться силами отталкивания, которые возрастают с уменьшением расстояния между центрами диполей.

равен нулю, вследствие движения электронов внутри молекулы в каждой из молекул на мгновение возникает незначительный дипольный момент, который индуцирует действие на соседнюю молекулу и т. д. Между этими диполями μ_i^A и μ_i^B возникает дисперсионное взаимодействие. Последнее тем больше, чем легче поляризуется молекула (больше α) и больше потенциал ионизации молекулы I или атома и чем меньше расстояние между взаимодействующими молекулами. На этом взаимодействии основан процесс сжижения благородных газов, молекулы которых не имеют собственного дипольного момента.

Следует отметить, что для реальных молекул не существует какого-либо единственного типа взаимодействия. Практически при взаимодействии молекул проявляются в определенной мере все три типа взаимодействия.

Общая энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия является суммой трех энергий:

$$E = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}}. \quad (2.39)$$

Общее выражение для зависимости энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия от расстояния между полюсами диполя имеет вид

$$E = -\frac{\alpha}{r^6}. \quad (2.40)$$

Не зависящая от расстояния величина α (поляризуемость) может быть принята как количественная характеристика ван-дер-ваальсова притяжения. В качестве иллюстрации в табл. 2.18 приведены величины, соответствующие отдельным компонентам взаимодействия для молекул различной полярности. Видно, что у малополярных молекул основной вклад вносится дисперсионным взаимодействием. У молекул, обладающих значительным постоянным моментом диполя, вклад дисперсионного и ориентационного взаимодействий соизмерим, причем последнее может в отдельных случаях быть преобладающим. В обоих случаях вклад индукционного взаимодействия невелик по сравнению с двумя другими видами взаимодействий.

На близких расстояниях наряду с силами ван-дер-ваальсова притяжения действуют силы ван-дер-ваальсова отталкивания между одноименно заряженными электронными оболочками атомов. В результате этого две частицы сближаются лишь до определенного минимального расстояния, отвечающего равенству сил притяжения и отталкивания, т. е. минимуму энергии взаимодействия.

**Вычисленные величины $\alpha = Er^6$ (уравнение (2.41))
для ориентационного ($\alpha_{ор}$), индукционного ($\alpha_{инд}$)
и дисперсионного ($\alpha_{дис}$) взаимодействий, Дж·м⁶**

Молекула	Момент диполя 10^{30} , Кл·м	$\alpha_{ор} \cdot 10^{75}$	$\alpha_{инд} \cdot 10^{75}$	$\alpha_{дис} \cdot 10^{75}$
H ₂	0	0	0	1,32
CO	0,40	0,00034	0,0057	6,75
HCl	3,44	1,86	0,54	10,5
H ₂ O	6,14	18,6	4,8	3,35
SO ₂	5,57	12,8	10,5	30,9

Приближенно зависимость энергии ван-дер-ваальсова отталкивания от расстояния можно записать в виде степенной функции с показателем степени, существенно большим чем 6. Широко используемым приближением является выражение для энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в форме так называемого *потенциала Леннарда — Джонса*:

$$E = \frac{\alpha}{r^6} + \frac{\beta}{r^{12}}, \quad (2.41)$$

где первый член описывает энергию притяжения, а второй — энергию отталкивания. Эта функция имеет минимум для значения r , при котором производная dE/dr обращается в нуль:

$$\frac{dE}{dr} = \frac{6\alpha}{r^7} - \frac{12\beta}{r^{13}} = 0,$$

откуда равновесное расстояние:

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2\beta}{\alpha}}. \quad (2.42)$$

Подставляя это значение в выражение для потенциала Леннарда — Джонса и заменяя в полученном выражении β через α и r_0 , получаем для энергии в точке минимума:

$$E = -\alpha \frac{\alpha}{2\beta} + \beta \left(\frac{\alpha}{2\beta} \right)^2 = -\frac{\alpha^2}{4\beta} = -\frac{\alpha}{2r_0^6}. \quad (2.43)$$

Эта величина является количественной характеристикой энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия, так как в жидкости и твердом теле в среднем частицы находятся на расстояниях, близких к равновесным. На рис. 2.38 приведена кривая потенциальной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия для молекулы азота, рассчитанная по (2.43).

При значениях $r < r_0$ энергия резко возрастает с уменьшением расстояния. Практически можно считать, что частица ограничена некоторой поверхностью, не проницаемой для других атомов или многоатомных частиц. С некоторой точностью можно вокруг каждого ядра описать сферу, соответствующую равенству сил притяжения и отталкивания. Радиус этой сферы называют ван-дер-ваальсовым радиусом атома, а сами атомы можно промоделировать в определенном масштабе шариком соответствующего диаметра. Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов Н и Сl равны, например, соответственно 0,12 и 0,18 нм.

Нужно учесть, что ван-дер-ваальсовы радиусы соответствуют сближению атомов, не образующих химической связи. При образовании ковалентной связи атомы сближаются на значительно меньшее расстояние. Например, длина связи в молекуле НСl равна 0,172 нм при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 0,30 нм. Оказывается, что с хорошей точностью каждому атому можно приписать ковалентный радиус, причем при образовании химической связи между атомами длина связи будет равна сумме их ковалентных радиусов. В табл. 2.19 приведены ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы некоторых атомов.

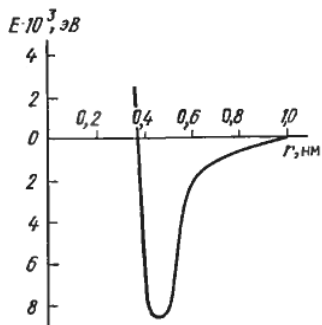


Рис. 2.38. Зависимость энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия от расстояния для молекулы N_2

Таблица 2.19

Значения ковалентных (при образовании одинарных связей) и ван-дер-ваальсовых радиусов некоторых атомов, нм

Элемент	Ковалентный радиус	Ван-дер-ваальсов радиус	Элемент	Ковалентный радиус	Ван-дер-ваальсов радиус
H	0,028	0,12	S	0,103	0,18
F	0,071	0,14	N	0,073	0,15
Cl	0,099	0,18	P	0,110	0,19
Br	0,114	0,20	C	0,077	0,17
O	0,074	0,14	Si	0,118	0,20

Как отмечалось выше, ван-дер-ваальсовы взаимодействия всех типов в случае малых молекул слабы. Они усиливаются между молекулами с длинными цепями, между которыми может возникнуть много точек соприкосновения. Поэтому в ряду алканов этан C_2H_6 при обычных условиях является газом, гексан C_6H_{14} — жидкостью, а оксидекан $C_{10}H_{22}$ — твердым веществом. Углеводороды с разветвленными цепями более летучи, чем углеводороды с линейными цепями. У полимерных углеводородов молекулы выглядят как очень длинные цепочки, состоящие из тысяч повторяющихся структурных единиц. Длинные нитевидные молекулы полиэтилена $[-CH_2-CH_2-]_n$ могут выстраиваться так, что между их атомами образуются тысячи точек соприкосновения и возникают сильные ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Наконец, в заключение приведем краткие сведения о так называемых ван-дер-ваальсовых молекулах. Энергия межмолекулярного взаимодействия очень мала, и соединения за счет сил Ван-дер-Ваальса обычно не образуются из-за низкой энергии диссоциации, которая характеризует связь. Так, энергия диссоциации молекулы Ar_2 составляет 12 мэВ ($1 \text{ мэВ} = 10^{-3} \text{ эВ}$), молекулы N_2-N_2 — 3,3 мэВ, молекулы He_2 — 23 мэВ. Образованию молекул за счет сил Ван-дер-Ваальса препятствует тепловое движение ($U \ll kT$). Однако при низких температурах, если $U \gg kT$, удастся обнаружить комплексы, такие как гидраты благородных газов, частицы типа Ar_2 , He_2 , $ArHCl$, ArN_2 и др. Такие молекулы, образовавшиеся за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия, называют ван-дер-ваальсовыми. Для них характерны большие равновесные расстояния и очень малые энергии связи. В принципе, ван-дер-ваальсово соединение могут образовывать любые две молекулы, если $U_0 \gg kT$.

2.7.2. Водородная связь

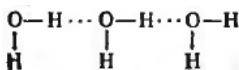
Наряду с универсальными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями существуют более специфические взаимодействия, отражающие некоторые особые черты строения взаимодействующих молекул. Среди них особо большое значение имеют так называемые водородные связи.

Водородная связь образуется, с одной стороны, атомом водорода, связанным с каким-либо значительно более электроотрицательным элементом второго или (менее вероятно) третьего периода системы элементов, наиболее часто с атомами N, O и F, и, с другой стороны, атомом второго периода системы элементов, имеющим неподеленную пару электронов. Эта связь значительно слабее ковалентной, в которой принимает участие тот же атом водорода; сближение атома водорода с донором неподеленной пары электронов происходит в меньшей степени, чем при образовании ковалентной связи.

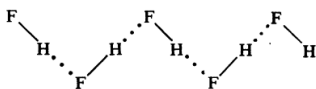
Обычно водородную связь обозначают пунктиром или точками, например:



Чтобы понять природу водородной связи, следует вспомнить, что протон, имеющий свободную $1s$ -орбиталь, может взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму с неподеленной парой электронов с образованием ковалентной связи. Атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом, в силу оттягивания электронного облака σ -связи его партнером можно рассматривать как частично лишенный своего электрона, т. е. частично ионизированный. В результате этого и возникает некоторое не столь сильное, как в случае свободного протона, но все же вполне ощутимое взаимодействие связанного с электроотрицательным элементом протона с неподеленной парой электронов второго атома. Таким образом, механизм образования водородной связи весьма близок к донорно-акцепторному. Этот механизм переноса электронного заряда требует, чтобы связь $A-H$ отличалась заметной поляризуемостью, атом A — высокой электроотрицательностью (высоким потенциалом ионизации), а атом B — донорными свойствами. Донорным свойствам способствуют наличие у атома B неподеленной электронной пары и более низкий потенциал ионизации молекулы. Специфическое взаимодействие молекул через водородную связь осуществляется наряду с универсальным ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Последнее (ориентационное и индукционное) способствует переносу заряда. Энергия водородной связи для разных соединений имеет порядок величины 0,1–0,35 эВ и, как правило, заметно превышает энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Важнейшим представителем молекул, способных к образованию водородных связей, являются молекулы воды. Фактически в воде не существует свободных молекул H_2O , а имеются ассоциаты, образованные несколькими молекулами, например



В жидком фториде водорода множество молекул удерживаются вместе водородными связями:



Еще более сильную водородную связь молекула HF образует с фторид-ионом F^- — возникает ион $[F \cdots H \cdots F]^-$. Кислые соли фтороводорода, например KHF_2 , содержат этот анион.

Водородная связь — это ковалентная связь между атомом водорода и одним из электроотрицательных атомов: фтором, хлором, кислородом или азотом. Водородная связь отличается от диполь-дипольных взаимодействий других полярных молекул. У атома водорода нет внутренних, не принимающих участия в связи электронов, взаимодействие которых с несвязывающими электронами других атомов привело бы к отталкиванию. Водородная связь в 20–40 раз слабее обычной ковалентной связи. Некоторые данные, свидетельствующие о существовании водородных связей, приведены на рис. 2.39.

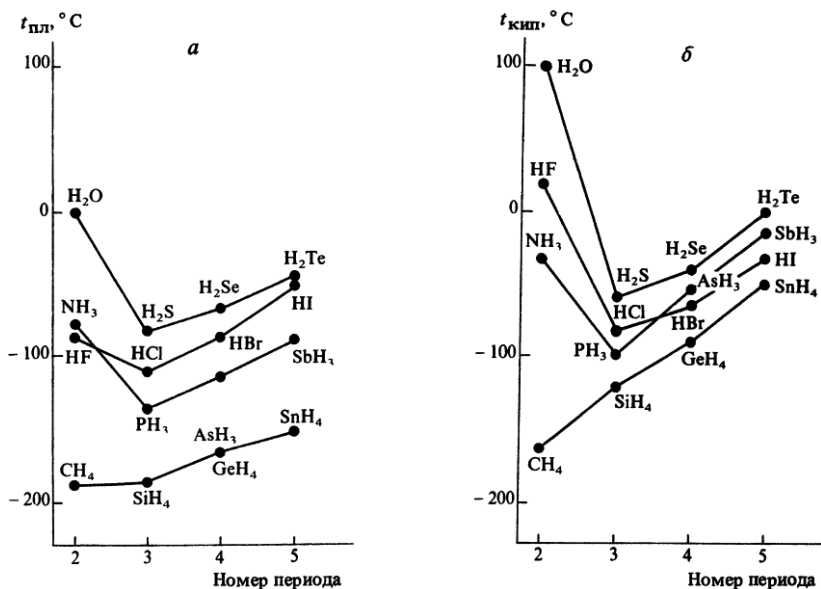


Рис. 2.39. Зависимость температур плавления (а) и кипения (б) от положения гидридообразующего атома в периодической системе

Сравним температуры плавления и кипения фтороводорода, воды и аммиака и гидридов других элементов, относящихся к тем же группам периодической системы, что и F, O, N. Температуры плавления и кипения перечисленных соединений, как правило, выше, чем у гидридов других элементов тех же групп. Это значит, что межмолекулярные силы, удерживающие вместе молекулы HF, H_2O и NH_3 , заметно больше сил, действующих между другими гидридами. Так как фтор, кислород и азот — самые

электроотрицательные элементы, то эти межмолекулярные взаимодействия отождествляют с водородными связями (рис. 2.40).

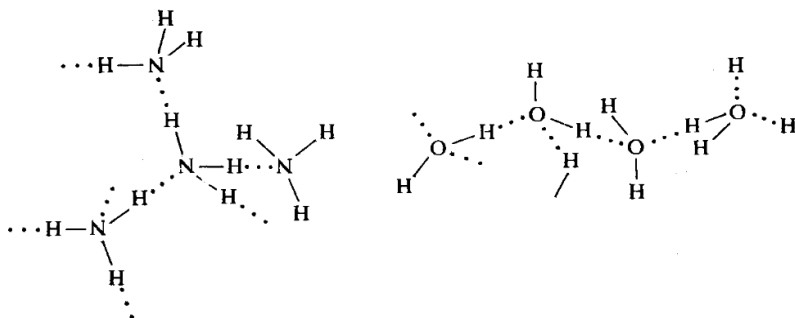
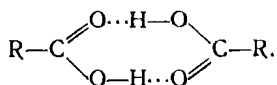


Рис. 2.40. Водородные связи в NH_3 (ж.) и H_2O (ж.)

Ассоциация молекул и структура жидкостей и твердых тел. Молекулы таких жидкостей, как HF , вода и спирты, могут при образовании водородных связей выступать как акцепторы и доноры электронного заряда одновременно. В результате этого образуются димеры $(\text{HF})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{CH}_3\text{OH})_2$, тримеры, тетрамеры и т. д., пока тепловое движение не разрушит образовавшееся кольцо или цепочку молекул.

Молекулярные массы карбоновых кислот, полученные в экспериментах с газами или растворами этих кислот в органических растворителях, часто в два раза больше тех, что следуют из формулы соединения. Считают, что молекулы органических кислот способны димеризоваться за счет образования водородных связей, например:



Такие вещества, как этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, растворяются в воде, поскольку их молекулы могут замещать молекулы воды в возникших ассоциатах, и между молекулами этанола и воды образуются новые водородные связи (рис. 2.41).

В структуре льда угол между связями в H_2O близок к тетраэдрическому — $109,5^\circ$. Неподеленные электронные пары занимают две оставшиеся вершины тетраэдра. В жидкой воде содержатся ассоциаты из молекул воды (см. рис. 2.40). Для твердой фазы (льда) характерно аналогичное расположение молекул, но упорядоченность распространяется на всю структуру в целом (рис. 2.42). В этой структуре молекулы упакованы менее плотно, чем в жидкой воде. Именно поэтому вода, замерзая, увели-

чивает свой объем на 9%, и лед имеет меньшую плотность, чем вода при 0 °С. В своей основе структура льда похожа на структуру алмаза.

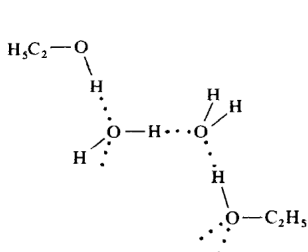


Рис. 2.41. Водородные связи между спиртом и водой

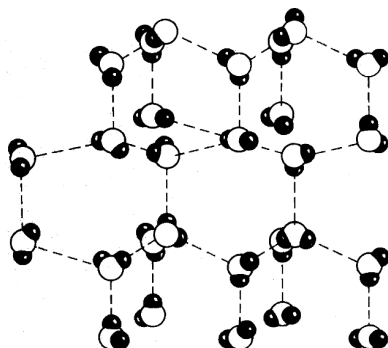


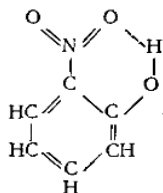
Рис. 2.42. Водородные связи в структуре льда: каждая молекула использует оба своих атома водорода для образования Н-связей; кроме того, она связана с двумя другими молекулами H_2O через их атомы Н; расположение связей вокруг атома О — тетраэдрическое

Меньшая плотность льда по сравнению с водой при 0 °С приводит к тому, что пруды и озера замерзают, начиная с поверхности. Максимум плотности воды наступает при 4 °С. При дальнейшем охлаждении вода на поверхности становится менее плотной и поэтому остается над несколько более теплой водой глубинных слоев до тех пор, пока не замерзнет. Слой льда на поверхности предохраняет находящуюся под ним воду от дальнейшей потери теплоты.

Ассоциация через водородные связи приводит к аномально высоким значениям диэлектрической проницаемости таких жидкостей, как HCN , H_2O , метанол и др. Водородные связи типа $-\text{CO}\cdots\text{H}-\text{N}-$ между молекулами полиамидов и других синтетических полимеров обуславливают прочность волокон, их эластичность и другие ценные свойства. Волокнистые белки живых тканей также обязаны своей структурой водородным связям между молекулами полипептидов. Водородные связи между молекулами органических веществ, содержащих OH -, NH - и CO -группы, играют важную роль в жизни растений и животных. Небольшая энергия Н-связей приводит к тому, что в живом организме они легко возникают и разрушаются, давая начало образованию множества биологически активных компонентов важных биохимических процессов.

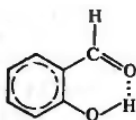
Внутримолекулярная водородная связь. Наряду с межмолекулярной Н-связью распространена и внутримолекулярная водородная связь. Образование ее возможно при одновременном наличии в молекуле акцептор-

ной группы А–Н и донорной группы, содержащей атом В. Примером может служить молекула ортонитрофенола:



В ней атом кислорода нитрогруппы связан водородной связью с гидроксильным атомом водорода. Для пара- и метанитрофенолов образование внутримолекулярной Н-связи исключено из-за большого в них отдаления атома Н гидроксила от кислородного атома нитрогруппы. Изомеры с внутримолекулярной связью плавятся и кипят при более низких температурах и имеют более низкие теплоты испарения, хуже растворимы в воде и спиртах.

Другой пример молекулы с внутримолекулярной водородной связью — молекула салицилового альдегида:



Водородные связи имеют огромное значение для организации пространственной структуры белков и нуклеиновых кислот. Как известно, белки представляют собой полимеры, построенные из α -аминокислот, соединенных пептидной связью. Одна молекула белка содержит много водородных связей, которые являются одной из разновидностей внутримолекулярных сил притяжения, ориентирующих белковые цепи в трехмерном пространстве определенным образом, создавая вторичную структуру белка.

На рис. 2.43 изображена α -спиральная структура, предложенная Л. Полингом

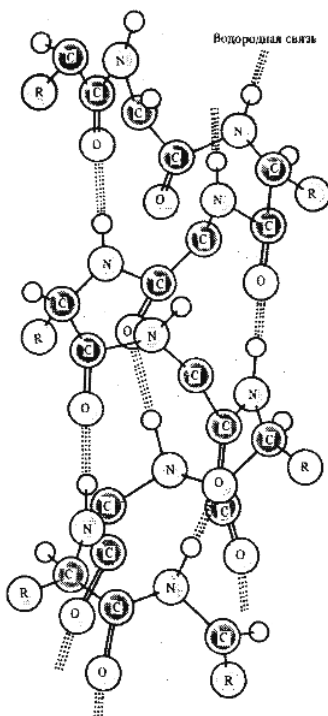


Рис. 2.43. Пептидная цепь с α -спиральной структурой: к каждому атому С присоединены радикал R и атом Н; у атомов С, расположенных вблизи оси спирали, R и Н не изображены

с сотрудниками на основе выполненного ими рентгеноструктурного исследования белков. Альфа-спираль — это спираль, которая, удаляясь от вас, закручивается по часовой стрелке. Спиральная структура белка поддерживается водородными связями.

Водородные связи важны и в известной всем двойной спирали ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты) — хранителе кода наследственности.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое молекула, ион, свободный радикал?
2. За счет чего образуется ковалентная химическая связь?
3. Что изучает квантовая химия?
4. Когда возможно образование пары электронов?
5. Сформулируйте основные положения метода валентных связей.
6. Как интерпретируется процесс образования химической связи в методе ВС?
7. Дайте понятия σ -, π -, δ -связи.
8. В чем отличие ковалентной полярной связи от ионной?
9. Опишите донорно-акцепторный механизм образования химической связи.
10. Приведите пример соединения с донорно-акцепторной связью.
11. Каков механизм образования комплексных соединений?
12. Что такое гибридные атомные орбитали?
13. Какие существуют типы перекрывания гибридных атомных орбиталей?
14. От чего зависит пространственная структура молекул?
15. На чем базируется метод Гиллеспи?
16. Что такое полярность химической связи?
17. Чем количественно характеризуется полярность химической связи?
18. Сформулируйте основные положения метода молекулярных орбиталей.
19. Что такое длина и энергия химической связи в методе МО?
20. Сформулируйте определения связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей.
21. Как изображают образование молекулы в методе МО?
22. За счет чего образуется ионная связь?
23. Каковы важнейшие характеристики ионной связи?
24. Что такое элементарная ячейка?
25. Каков механизм образования металлической связи?
26. Каковы общие свойства металлов? Чем они обусловлены?
27. Что такое силы Ван-дер-Ваальса?

28. Какие существуют разновидности межмолекулярного взаимодействия?
29. Каковы особенности водородной связи?
30. Опишите механизм образования водородной связи.
31. Каково значение водородной связи в молекулах белков?

Глава 3

Агрегатные состояния вещества

§ 1

Введение

Вещество как совокупность определенных частиц, связанных силами химического взаимодействия, может находиться в трех основных состояниях, называемых *агрегатными*: *газовом, жидком и твердом*.

В газовом состоянии частицы (атомы, молекулы) находятся на больших расстояниях друг от друга, значительно превышающих размеры самих частиц. Поэтому силы взаимодействия между индивидуальными частицами очень малы, а вещество в газовом состоянии может быть и сильно разреженным, и сжатым до конденсации в жидкость и твердое тело. Наряду с индивидуальными частицами вещество в газовом состоянии имеет также комплексы из двух, трех или большего числа частиц, но относительный вес их в общей массе частиц невелик.

В жидком состоянии одна часть частиц находится на расстояниях, соизмеримых с размерами самих частиц, а другая — на значительно больших расстояниях. В результате силы межчастичного взаимодействия являются неравноценными, хотя в среднем заметно большими, чем у газов. В то время как у одной части силы велики, жестко удерживают частицы друг с другом, у другой силы сцепления значительно меньше, что позволяет частицам совершать поступательные движения в объеме жидкости. Это обуславливает, с одной стороны, наличие у жидкостей свободного объема, а с другой — ее текучесть. Жидкое состояние можно представить совокупностью комплексов частиц различной сложности, внутри которых действуют силы большего сцепления, чем между комплексами.

В твердом состоянии частицы находятся на расстояниях, имеющих размер порядка самих частиц. Силы взаимодействия между частицами велики, поэтому тела в твердом состоянии обладают собственной формой и объемом.

Твердое и жидкое состояния стоят ближе друг к другу, чем жидкое и газовое состояния. В соответствии с этим переход от твердого состояния

к жидкому требует меньшей затраты энергии, чем переход от жидкого состояния к газовому: теплоты плавления всегда меньше теплот испарения.

Агрегатное состояние вещества определяется условиями, в которых находится данное вещество. Наиболее существенными являются внешние условия: температура и давление. Например, при атмосферном давлении вода до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ является твердым веществом (лед), между 0 и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ она находится в жидком состоянии, а выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — в газовом (пар).

Переходы из одного состояния вещества (фазы) в другое называются *фазовыми переходами*. Температуры фазовых переходов, равно и как внешнее давление, определяются природой вещества.

Различия между тремя основными агрегатными состояниями вещества выражаются прежде всего в механических свойствах. Твердые вещества способны сохранять свой объем и форму, обладают упругостью, т. е. способностью восстанавливать форму после снятия внешней деформирующей силы. Жидкость имеет свой объем, ограниченный поверхностью, и сохраняет его при механическом движении. Однако она не обладает упругостью формы, является текучей. Значительное сопротивление жидкость оказывает лишь деформациям всестороннего сжатия или растяжения. Газообразное вещество распространяется по всему объему сосуда, в котором оно находится, собственные объем и форма у газа отсутствуют.

По механическим и другим свойствам жидкое состояние является промежуточным между твердым и газовым. Учítывая, что и газы, и жидкости обладают текучестью, их иногда объединяют в общее понятие флюидов. В то же время жидкости, как и твердые вещества, обладают малой сжимаемостью. Плотности жидких и твердых веществ близки и много выше, чем плотности газов при не очень высоких давлениях. Жидкое и твердое состояния, в отличие от газового, называют *конденсированными*.

При повышении температуры все вещества (если они сохраняют химическую устойчивость) переходят в газовое состояние, твердое состояние характерно для веществ при низких температурах. Переход от газового состояния к конденсированному для температур ниже критической может быть достигнут при повышении давления.

Конденсация газов связана с возрастанием роли межмолекулярных взаимодействий, изменением соотношения между средней энергией этих взаимодействий и кинетической энергией движения частиц. Именно силы межмолекулярного взаимодействия удерживают вместе частицы конденсированного вещества и не дают им «разлетаться» вследствие теплового движения. Понятно, что роль межмолекулярных взаимодействий возрастает с уменьшением температуры, когда тепловое движение частиц становится менее интенсивным, и с увеличением плотности системы, т. е. уменьшением средних межмолекулярных расстояний (увеличение плотности при $T = \text{const}$ связано с увеличением давления).

В разреженном газе средние межмолекулярные расстояния велики, и частицы большую часть времени движутся свободно, не взаимодействуя с другими частицами; средняя длина свободного пробега во много раз больше диаметра молекулы. В конденсированном состоянии любая частица взаимодействует одновременно с многими другими, средние межмолекулярные расстояния — порядка тех, которые отвечают минимуму потенциальной энергии (хотя даже для твердых тел при $T \neq 0$ можно говорить лишь о близости значений, но не об их совпадении). В жидкости межмолекулярные силы удерживают частицы вместе, но все же подвижность их очень велика, взаимное расположение легко изменится, что и обуславливает текучесть жидкости. В твердом теле частицы занимают определенные фиксированные положения в пространстве, совершая лишь небольшие колебания около положений равновесия. Различные силы, действующие на частицы, в положении равновесия компенсируются. Однако компенсации не происходит при смещениях данной частицы и других, ее окружающих. Равновесие в твердом теле так же, как и в других телах, является динамическим. Наличие фиксированной равновесной структуры определяет упругость твердого тела и ряд его других свойств.

Твердые тела, как известно, могут быть *кристаллическими* и *аморфными*. Кристаллы — твердые тела с правильной симметричной структурой, аморфные тела по структуре подобны замороженной жидкости. Для первых характерна *анизотропия* свойств, т. е. зависимость их от направления в кристалле. Аморфные тела *изотропны*.

Молекулярно-статистическая теория реальных систем наибольших успехов достигла в изучении кристаллов и газов. Теоретическое изучение газов облегчается тем, что межмолекулярные взаимодействия в этих системах сравнительно слабые, для неплотных газов достаточно учитывать взаимодействия лишь небольших групп молекул. В жидкостях и кристаллах энергия межмолекулярных взаимодействий одного порядка, но правильность структуры кристаллов помогает построению доступных для теории и в то же время адекватных моделей этих систем. Наиболее трудными для теоретического исследования оказались жидкости.

§ 2

Газовое состояние

2.1. Газовые законы

Газовые законы — результат усилий многих ученых, занимавшихся на протяжении XVII–XIX вв. экспериментальным изучением поведения газов.

Рассмотренные ниже закономерности поведения газов при изменяющихся внешних условиях (давлении, объеме, температуре) относятся к идеальным системам, т. е. к таким системам, в которых принимается, что межмолекулярное взаимодействие отсутствует или мало вследствие больших расстояний, отделяющих молекулы друг от друга. Такое расстояние возможно при низких давлениях, когда $P \rightarrow 0$. Однако основные газовые законы могут быть успешно применены к системам, давление в которых не столь уж ничтожно. Например, воздух земной атмосферы ($P \approx 1$ атм) с большой степенью точности можно отнести к идеальным газам. Фактически в системах реальных газов заметные отклонения от законов идеальных начинаются лишь за пределами давления в 10 атм.

Закон Бойля — Мариотта. В опубликованной в 1662 г. работе по сжимаемости газов Роберт Бойль показал, что при постоянной температуре объем V постоянной массы данного газа обратно пропорционален его давлению P , т. е.

$$PV = \text{const.}$$

На рис. 3.1 приведены три способа графического представления этого закона.

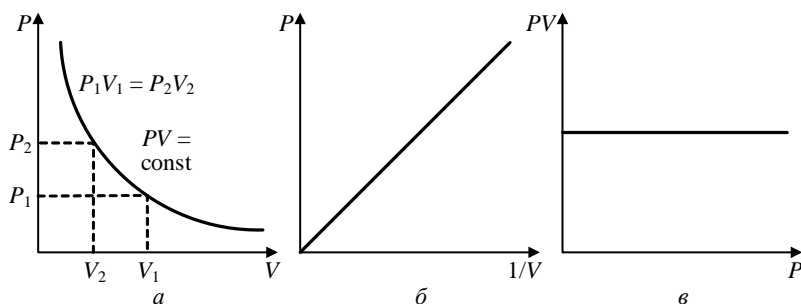


Рис. 3.1. Графическое описание закона Бойля — Мариотта в координатах $P—V$ (а); $P—1/V$ (б); $PV—P$ (в)

В последующих исследованиях было показано, что не при всех условиях поведение газов точно следует закону Бойля — Мариотта, но все газы лучше подчиняются ему в условиях, когда их плотности малы.

Закон Шарля. Французские ученые Ж. Гей-Люссак и Ж. Шарль независимо друг от друга, определяя при $PV = \text{const}$ расширение газов с увеличением температуры, нашли, что объем при этом изменяется линейно. Закон был сформулирован Ж. Шарлем в 1787 г. и уточнен Ж. Гей-Люссаком в 1802 г. (рис. 3.2). Экстраполированная прямая пересекает ось тем-

ператур в точке $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогичные построения, выполненные для различных газов, также дают эту температуру. Может показаться, что для всех газов $V = 0$, если температура равна $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. На самом деле газы сжижаются или отверждаются задолго до достижения этой температуры.

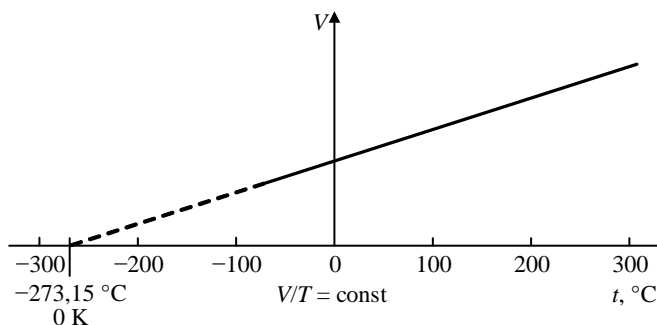


Рис. 3.2. Графическое описание закона Шарля в координатах $V-t\text{ }(^{\circ}\text{C})$ при $P = \text{const}$

Температуру $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ приняли за нуль температурной шкалы, названной *абсолютной шкалой*, или *шкалой Кельвина*. Температуры на этой шкале измеряют в кельвинах: их находят прибавлением значения $273,15$ к температурам по шкале Цельсия.

Если прямая на рис. 3.2 стремится к нулю по шкале Кельвина, то уравнение этой прямой имеет вид

$$V = kT,$$

где T — температура, К; k — постоянная.

Закон Шарля (или Шарля — Гей-Люссака) формулируется так: при постоянном давлении объем постоянной массы данного газа прямо пропорционален его температуре в К.

На самом деле, как отмечалось выше, поведение газов не при всех температурах следует закону Шарля.

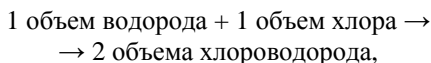
Закон Гей-Люссака и гипотеза Авогадро. Изучая химические реакции между газами, Ж. Гей-Люссак пришел к выводу, что один объем кислорода взаимодействует ровно с двумя объемами водорода, в результате чего образуются два объема пара. Точно так же один объем водорода реагирует с равным объемом хлора, и при этом образуются два объема хлороводорода.

В 1809 г. Ж. Гей-Люссак сформулировал *закон смешения газов*: в реакциях между газами объемы последних, измеренные при одинаковых

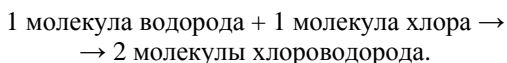
температуре и давлении, находятся в простых соотношениях друг к другу и к объему газообразных продуктов реакции.

Для объяснения соотношения, полученного Гей-Люссаком, А. Авогадро в 1811 г. предположил, что равные объемы газов, измеренные при одинаковых температуре и давлении, содержат одинаковое число молекул.

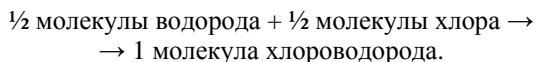
Это предположение называется *гипотезой Авогадро*; она стала называться *законом Авогадро*, так как успешно применяется на протяжении двух веков. Гипотеза объясняет нижеприведенные результаты по взаимодействию:



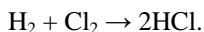
т. е.



Иными словами, для получения одной молекулы хлороводорода необходимо, чтобы произошла реакция:



Как молекула водорода, так и молекула хлора должны содержать равные числа атомов. Наиболее простое предположение: каждая молекула содержит по два атома. В этом случае



Никогда это утверждение не опровергалось.

Из гипотезы Авогадро следует, что если равные объемы газов содержат равные числа молекул, то объемы, занимаемые 1 моль газа, должны быть одинаковыми для всех газов. Этот объем, называемый *молярным объемом газа*, равен 22,414 дм³ при стандартных температуре и давлении (0 °С; 1 атм) или 24,056 дм³ при комнатной температуре и давлении (20 °С; 1 атм).

Парциальные давления (закон Дальтона). Дж. Дальтон исследовал давления, создаваемые отдельными газами, образующими смесь. Поскольку воздух примерно на 4/5 состоит из азота и на 1/5 из кислорода, то 4/5 давления воздуха обязано азоту и 1/5 — кислороду. Вклад давления каждого из газов в общее давление называют *парциальным давлением*. Последнее — это давление, которое создавал бы газ, занимая он один всё пространство сосуда.

Закон Дальтона (1801) парциальных давлений гласит: в смеси химически невзаимодействующих между собой газов общее давление их есть сумма парциальных давлений этих газов.

Это закон идеального газа. Парциальное давление каждого газа равно произведению общего давления на *молярную долю газа* (мол. долю N). Мол. доля — одно из понятий, используемых для выражения состава смеси. Для компонента A в смеси с его компонентом B она равна

$$\text{Мол. доля } A = \frac{\text{Число моль } A}{\text{Число моль } A + \text{Число моль } B}; \quad N = \frac{n_A}{n_A + n_B}.$$

Тогда парциальное давление P_i каждого газа будет

$$P_i = P \cdot N_i,$$

где P — общее давление газа.

2.2. Свойство фазового перехода «газовое состояние — жидкое состояние»

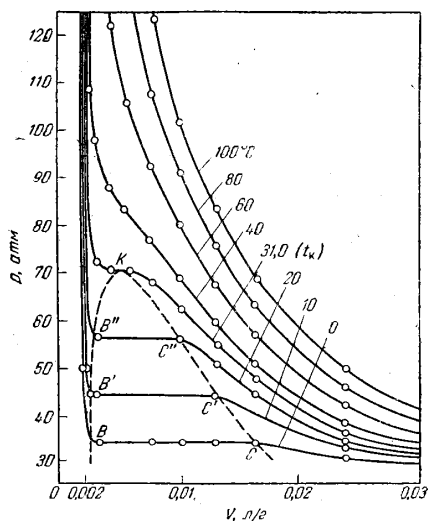


Рис. 3.3. V — P -изотермы
газ — жидкость (CO_2)
по экспериментальным данным

Если вещество, находящееся при температуре, например T , в газовом состоянии, подвергнуть сжатию, то объем системы будет изменяться обратно пропорционально давлению (рис. 3.3).

Уменьшение объема на некотором участке кривой до точки C будет сопровождаться повышением давления. На участке CB происходит резкое уменьшение объема (сжатие) при неизменном давлении. Здесь происходит конденсация пара и, следовательно, в равновесии находятся две фазы: жидкость и пар. В точке B весь пар конденсируется в жидкость, которая является практически несжимаемой. Поэтому дальнейшее уменьшение объема приводит к резкому росту давления.

Кривая, полученная при постоянной T_1 , называется изотермой. Повышение температуры при постоянном объеме приводит к увеличению давления, поэтому при одинаковых значениях объемов изотерма T_2 будет лежать выше. Вместе с этим уменьшается длина прямолинейного участка, отражающего фазовый переход. При дальнейшем повышении температуры изотермы будут располагаться всё выше, а участок прямой будет сокращаться, наклоняясь к оси абсцисс. Наконец, при некоторой температуре T_k участок фазового перехода исчезнет и заменится точкой перегиба. Это означает, что при данной температуре газ не может быть превращен в жидкость никаким увеличением давления. Такая изотерма называется критической.

Область, ограниченная кривой, проведенной через точки C и B , является гетерогенной: в этой области сосуществуют жидкая и газообразная фазы. При этом на любой горизонтальной прямой, отвечающей той или иной температуре, фигуративная точка отвечает количественному соотношению фаз. Так, если в точке C преобладает парообразная фаза с незначительным количеством жидкости, то в точке B всё наоборот: в количественном отношении преобладает жидкая фаза и остатки пара.

Ограничивающая кривая в точке K имеет максимум. В этой точке, называемой *критической*, имеют место соотношения:

$$\left. \begin{aligned} (\partial P / \partial V)_T &= 0 \\ (\partial^2 P / \partial V^2)_T &= 0 \end{aligned} \right\} T = T_k. \quad (3.1)$$

Температура, при которой газ не может быть сжатием превращен в жидкость, а также объем и давление, соответствующие точке K , называются *критическими*. Состояние вещества выше критической температуры называют *газовым*, а ниже критической температуры — *парообразным*.

Критические постоянные T_k , P_k и V_k являются существенными величинами, характеризующими газ, поэтому определение их представляет важную задачу.

Одним из наиболее точных косвенных методов определения T_k и V_k является использование *правила прямолинейного диаметра Кельтье — Матиасса*. Сущность этого правила заключается в том, что средняя плотность жидкости и ее насыщенного пара является линейной функцией температуры. Обозначим плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}$, плотность ее насыщенного пара $\rho_{\text{г}}$; тогда правило Кельтье — Матиасса запишется в следующем виде:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2}(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}) = a - bT, \quad (3.2)$$

где $\bar{\rho}$ — средняя плотность жидкости и пара.

Постоянные a и b можно заменить другими выражениями на основе следующих соображений. Если зависимость (3.2) справедлива во всей области температур от 0°C до T_k , то при двух крайних значениях температуры получим следующее. При $T = 0\text{ K}$ весь газ сконденсируется в жидкость и $\rho_r = 0$, а предельную плотность жидкости при $T = 0\text{ K}$ можно принять равной плотности твердого тела ρ_r и из (3.2) получим $1/2\rho_r = a$. При $T = T_k$ плотность жидкости равна плотности ее насыщенного пара $\rho_{\text{ж}} = \rho_r = \rho_k$, поэтому из (3.2) следует $\rho_k = a - bT$. Подставляя в это выражение значение $a = \frac{1}{2}\rho_r$ и исключив b , имеем:

$$\rho_k = \frac{1}{2}\rho_r - bT;$$

$$b = \frac{\frac{1}{2}\rho_r - \rho_k}{T_k}.$$

Окончательно из (3.2) найдем

$$\frac{1}{2}(\rho_{\text{ж}} + \rho_r) = \frac{1}{2}\rho_r - \left(\frac{1}{2}\rho_r - \rho_k\right)\left(\frac{T}{T_k}\right),$$

или после сокращения на 2:

$$\rho_{\text{ж}} + \rho_r = \rho_r - (\rho_r - 2\rho_k)\left(\frac{T}{T_k}\right). \quad (3.3)$$

Таким образом, получено выражение, связывающее плотности жидкости, ее насыщенного пара с предельными величинами ρ_r , ρ_k и T_k . Их можно рассчитать по трем значениям $\rho_{\text{ж}}$, ρ_r и T_k , поскольку для нахождения трех неизвестных величин требуются три уравнения. Практически берут большее число значений, что обеспечивает большую точность. Рисунок 3.4 показывает применимость правила прямолинейного диаметра для двуокиси углерода.

Как видно из рисунка, это правило выполняется с большой точностью: все экспериментальные точки располагаются на прямой диаметра. Отрезок, отсекаемый диаметром на оси ординат, дает значение предельной плотности жидкости. Значение ординаты, соответствующее точке пересечения диаметра с кривой «плотность жидкости — плотность пара», равно критической плотности. Касательная в точке схождения ветвей

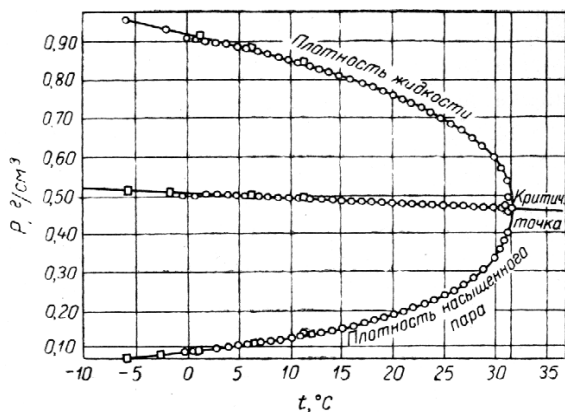


Рис. 3.4. Применение правила прямолинейного диаметра для двуокиси углерода

кривых плотности пара и плотности жидкости отсекает на абсциссе значение критической температуры. По величине критической плотности можно рассчитать удельный критический объем, поскольку

$$V_k = \frac{1}{\rho_k}. \quad (3.4)$$

Правило Кельтье — Матиаса выполняется в большом количестве случаев, однако имеются и исключения, когда среднее значение плотности зависит от температуры более сложным образом.

Значения критических параметров для некоторых газов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Значения критических параметров некоторых газов

Вещество	P_k , атм	V_k , см ³ /моль	T_k , К	$RT_k/P_k V_k$
H ₂	12,800	69,68	33,20	3,055
O ₂	49,713	74,42	154,28	3,424
N ₂	33,490	90,03	125,97	3,422
Cl ₂	76,100	123,40	417,10	3,643
CO	34,600	90,03	134,40	3,541
CO ₂	72,830	94,23	304,60	3,639
H ₂ O	218,500	55,44	647,30	4,358
CH ₄	45,600	98,77	190,25	3,466

2.3. Уравнения состояния

В результате изучения свойств газов было установлено, что при постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению; при изменении температуры изменение объема или давления пропорционально изменению температуры. Известно также, что при быстром сжатии газа наблюдается его разогревание, а при расширении — охлаждение. Следовательно, между температурой данной массы газа, давлением и объемом должна существовать функциональная зависимость вида

$$F(C, P, V, T) = 0, \quad (3.5)$$

позволяющая по трем известным величинам определить четвертую.

Поскольку свойства газов и паров зависят от температуры и давления (объема), то знание аналитической формы зависимости (3.5) является очень важным, так как оно позволяет определить всю совокупность свойств газа или пара при различных условиях.

Совокупность свойств какого-либо объекта определяет его состояние. В физической химии термин «состояние» характеризует агрегатное состояние и совокупность свойств. В химической термодинамике чаще всего рассматривают внешние свойства или *параметры состояния*. В качестве параметров состояния принимают состав C , давление P , объем V и температуру T . Поэтому уравнение, выражающее в аналитической форме зависимость между C , P , V и T , называется *уравнением состояния*.

Возвратимся к основным газовым законам (§ 2.1). Объединяя законы Бойля и Мариотта ($PV = \text{const}$) и Шарля ($V/T = \text{const}$), находим, что $PV/T = \text{const}$. Это соотношение часто записывают в форме

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{const} \quad (3.6)$$

и называют *уравнением состояния идеального газа*. Это очевидно, поскольку заложенные в уравнение первоначальные законы описывают идеальные газы.

Из гипотезы Авогадро следует, что если рассматривать 1 моль газа, то значение const одинаково для любых газов. Эту константу называют универсальной газовой постоянной и обозначают буквой R . Отсюда для условия $V = V_m$, где V_m — молярный объем, уравнение состояния идеального газа принимает вид

$$PV_m = RT. \quad (3.7)$$

Для n моль газа оно превращается в окончательное выражение:

$$PV = nRT, \quad (3.8)$$

где R — универсальная газовая постоянная:

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

и в зависимости от единиц измерения давления и объема может иметь различные значения.

Уравнение (3.8) носит название *уравнения Менделеева — Клапейрона*.

Реальные газы не подчиняются законам идеальных газов при высоких давлениях и низких температурах. На рис. 3.5 показано отклонение произведения PV от постоянного значения по мере увеличения давления. Отклонение PV от постоянства больше у газов, которые легче сжимаются (например, аммиак) и наименьшее у газов, температуры кипения которых существенно выше. Все газы достигают температур кипения при низких температурах, и их поведение отклоняется от такового в идеальных случаях.

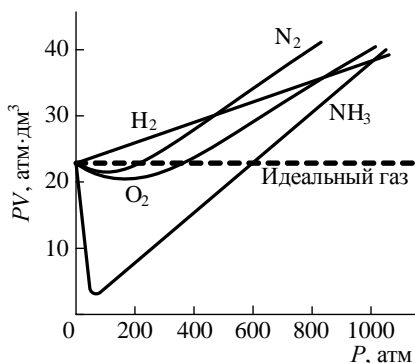


Рис. 3.5. P — PV кривые для 1 моля газов при 273 К

При сжатии газов молекулы сближаются настолько, что между ними возникают ван-дер-ваальсовы силы притяжения, которые еще больше увеличивают сжимаемость газов; поэтому $PV < RT$. С дальнейшим повышением давления молекулы сближаются еще больше и между ними возникают силы отталкивания, которые уменьшают сжимаемость газа по сравнению со сжимаемостью при низких давлениях, поэтому для 1 моля $PV > RT$.

Проблема аналитической формы зависимости (3.5) для реальных газов, т. е. уравнения состояния, является очень сложной. Предложено большое количество уравнений, устанавливающих связь между переменными P , V и T для газов. Многие из этих уравнений в той или иной степени теоретически обоснованы; имеются и чисто эмпирические соотношения, являющиеся результатом обработки, корреляции экспериментальных данных для одного вещества или группы веществ. В зависимости от

числа входящих в уравнение констант его относят к двухпараметрическим, трехпараметрическим и т. д.

Одним из наиболее известных является двухпараметрическое уравнение Ван-дер-Ваальса, полученное для модели газа как совокупности твердых притягивающихся сферических частиц:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (3.9)$$

где $a = 3P_{\kappa}V_{\kappa}^2$; $b = V_{\kappa}/3$; P_{κ} — критическое давление; V_{κ} — критический объем; R — универсальная газовая постоянная, выраженная через критические параметры в виде

$$R = \frac{8P_{\kappa}V_{\kappa}}{3T_{\kappa}},$$

где T_{κ} — критическая температура.

Это первое уравнение, показавшее непрерывность перехода от жидкого к газовому состоянию и наличие критической точки. Оно также связало параметры состояния с критическими параметрами фазового перехода «жидкость — газ», что позволяет найти значения постоянных a и b из экспериментальных данных. Однако в настоящее время более широко используют другие двухпараметрические уравнения, в частности:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT; \quad (3.10)$$

уравнение Редлиха — Квонга:

$$\left(P + \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}\right)(V - b) = RT \quad (3.11)$$

и др.

В уравнениях (3.9)–(3.11) константа a учитывает в той или иной форме силы притяжения между молекулами (размерность параметра в указанных уравнениях различна). Параметр b обусловлен силами отталкивания.

Наиболее точным из приведенных выше является уравнение Редлиха — Квонга. Тем не менее с увеличением давления наблюдаются види-

мые отклонения данных, рассчитанных по уравнениям (3.9)–(3.11), от экспериментальных. Поэтому предложены уравнения, в которых фактор сжимаемости газа PV/RT записывается как его разложение по степени обратного молярного объема или давления. Такие уравнения называются *вириальными*.

$$PV/RT = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots, \quad (3.12)$$

где $B(T)$, $C(T)$ — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты (первый вириальный коэффициент, относящийся к слагаемому с объемом в нулевой степени, равен единице).

$$PV/RT = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots, \quad (3.13)$$

где $B' = \frac{B}{RT}$; $C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$.

Уравнения состояния реальных газов используют для расчета термодинамических функций.

2.4. Молекулярный перенос в газах

Вязкость газов. Под вязкостью газа понимают явление торможения, возникающее при движении газа в связи с перемещением в нем других тел.

Согласно закону Ньютона, тормозящая сила F равна

$$F = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (3.14)$$

где η — коэффициент вязкости (или динамическая вязкость); dv/dx — градиент скорости.

За единицу вязкости принят *пуаз*. Один пуаз — это вязкость, когда при градиенте скорости 1 см/с на площадку 1 см² действует сила, равная 1 дине. Размерность вязкости $[\eta]$, г/см·с.

Частное от деления динамической вязкости η на плотность ρ называется кинематической вязкостью ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ (см}^2\text{/с)}. \quad (3.15)$$

Вязкость газов зависит от природы газа, температуры и давления. В табл. 3.2 приведены значения вязкости некоторых газов при давлении 1 атм и различных температурах.

Таблица 3.2

**Вязкость некоторых газов
при разных температурах и давлении 1 атм**

Газ	0 °С	20 °С	50 °С	100 °С	500 °С	1000 °С
Азот	1 665	1 766	1 883	2 086	3 403	4 600
Кислород	1 910	2 026	2 182	2 437	4 030	5 470
Водород	840	880	938	1 033	1 686	2 355
Двуокись углерода	1 367	1 463	1 607	1 827	3 309	4 658

Диффузия в газах. Явление переноса массы вещества атомами, молекулами или потоками газа называется *диффузией*. В общем случае это самопроизвольный процесс переноса вещества из области пространства с большей концентрацией в область пространства с меньшей концентрацией вещества.

В неподвижной среде процесс переноса массы осуществляется только за счет атомов и молекул; такая диффузия называется *молекулярной*.

В движущейся среде процесс переноса массы осуществляется в основном потоками; такая диффузия называется *конвективной*. Если конвекция происходит под действием разности концентраций, то она называется свободной. Конвекция, происходящая под действием внешней силы, называется вынужденной (например, перемешивание).

Процесс диффузии, не изменяющий своей скорости во времени, называется стационарным; в противном случае — нестационарным.

Явление диффузии описывается первым и вторым *законами Фика*. Согласно первому закону, при стационарном процессе поток вещества в единицу времени через единичную площадку пропорционален градиенту концентрации dc/dx в направлении диффузии x :

$$m = -D \frac{dc}{dx}, \quad (3.16)$$

где D — коэффициент диффузии, зависящий от температуры и имеющий постоянное значение для данного газа, см²/с. Знак «минус» показывает, что диффузия происходит в направлении уменьшения концентрации.

При практических расчетах уравнение (3.16) используют в конечных разностях:

$$m = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}. \quad (3.17)$$

В случае конвекции уравнение (3.16) пополняется конвективным членом:

$$m = -D \frac{dc}{dx} + vc, \quad (3.18)$$

где v — скорость движения потока в направлении x .

Согласно второму закону Фика, скорость диффузии определяется выражением

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (3.19)$$

В общем случае для практического использования уравнение (3.19) следует интегрировать. Это довольно сложная задача и для газового состояния не является необходимостью, так как основной составляющей диффузионного уравнения (3.18) является конвекция.

Диффузионный поток m в случае конвекции равен

$$m = \beta \Delta c, \quad (3.20)$$

где β — константа скорости диффузии, которая определяется специальными методами.

Теплопроводность газов. Явления теплопередачи в газах во многом похожи на диффузию. Различают также *молекулярную* теплопроводность и *конвективную*. Теплопроводность описывается первым и вторым законами Фурье, аналитические выражения которых аналогичны законам Фика.

Согласно первому закону Фурье, при *стационарном* режиме тепловой поток q в единицу времени через единицу поверхности пропорционален градиенту температуры:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (3.21)$$

где λ — коэффициент теплопроводности; dT/dx — градиент температуры в направлении x .

При наличии конвекции тепловой поток равен

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} + c\rho\omega_x T, \quad (3.22)$$

где c — теплоемкость; ρ — плотность; ω_x — скорость потока тепла в направлении x . Отношение $\lambda/c\rho = \alpha$ называют коэффициентом температуропроводности; имеет размерность $[\alpha]$ см²/с.

Согласно второму закону Фурье, скорость изменения температуры равна

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (3.23)$$

где α — коэффициент температуропроводности.

Конвективную теплопроводность характеризуют коэффициентом теплоотдачи α . Тепловой поток равен

$$q = \alpha \Delta T. \quad (3.24)$$

Сравнение уравнения (3.24) с уравнением (3.20) показывает, что они аналогичны.

Вязкость, диффузия, теплопроводность составляют одну группу явлений переноса: вязкость — перенос количества движения, диффузия — перенос массы, теплопроводность — перенос теплоты. Они могут быть охарактеризованы коэффициентами молекулярного переноса ν , D , α , имеющими одинаковую размерность (см²/с) и приблизительно равными.

Таким образом, перечисленные явления подобны, что позволило разрабатывать приемы исследования одного явления по результатам другого. Такие методы стали предметом так называемой *теории подобия*. Этими методами можно, например, на основании изучения теплопроводности охарактеризовать диффузию, и наоборот. Теория подобия является предметом специального изучения.

2.5. Кинетическая теория газов

В основу кинетической теории газов положены следующие принципы.

1. Частицы газа находятся в непрерывном беспорядочном движении. В любом направлении частицы движутся с одинаковой вероятностью, т. е. в газе отсутствуют предпочтительные направления движения.

2. Встречаясь при движении, частицы соударяются одна с другой или со стенками сосуда по закону упругих шаров; при соударениях обмена энергией не происходит.

3. Путь, проходимый частицей от соударения до соударения (длина свободного пробега), значительно превосходит собственные размеры частиц. Поэтому частицы можно рассматривать как математические точки, обладающие массой m .

Давление с точки зрения кинетической теории является суммарным результатом ударов частиц о стенки сосуда. Уменьшение объема сосуда приводит к более частому столкновению с его стенками, т. е. к увеличению давления. Увеличение температуры газа сопровождается ростом кинетической энергии его молекул, а значит, и скорости движения их, и частоты столкновений со стенками сосуда, т. е. сопровождается ростом давления. Для определения давления, следовательно, нужно знать число ударов и силу каждого из них.

Суммарный объем молекул должен быть пренебрежимо малым по сравнению с общим объемом газа. Расстояния между молекулами значительно превышают их размеры (в 10^2 или 10^4 раз), так что молекулы испытывают силовое воздействие только в момент соударения с себе подобными. Предполагается, что кинетическая энергия молекул должна быть пропорциональна температуре газа.

Исходя из перечисленных выше допущений, Р. Клаузиус получил основное уравнение кинетической теории газов:

$$PV = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2, \quad (3.25)$$

где m — масса частицы; N_A — число Авогадро; \bar{u}^2 — среднеквадратическая скорость, равная

$$\bar{u}^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_N^2}{N}.$$

Сравнивая уравнение (3.25) с уравнением состояния идеального газа для 1 моля, видим, что

$$\frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2 = RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2, \quad (3.26)$$

где M — молекулярная масса.

Перепишем первую часть уравнения (3.26), учитывая, что $mu^2/2$ есть средняя кинетическая энергия ε частицы:

$$\frac{2}{3} N_A \frac{mu^2}{2} = \frac{2}{3} N_A \varepsilon_A = RT. \quad (3.27)$$

Выражения (3.26) и (3.27) позволяют определить среднюю квадратичную скорость $u_{\text{кв}}$ и кинетическую энергию молекулы:

$$u_{\text{кв}} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}; \quad (3.28)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT, \quad (3.29)$$

где k — постоянная Больцмана, равная R/N_A .

Опыт дает удовлетворительное согласие значений $u_{\text{кв}}$ и ε_0 с теоретически рассчитанными по уравнению (3.29).

Закон распределения скоростей Максвелла. Одним из принципов, заложенных при выводе основного уравнения кинетической теории газов (3.25), было утверждение о том, что молекулы движутся в произвольных направлениях с разными скоростями. Никаких предположений о том, какая часть молекул может обладать определенной скоростью, ранее не делалось.

Закон распределения молекул по скоростям был установлен в 1861 г. Дж. Максвеллом. Он исходил из очевидного предположения, что число молекул dN , обладающих скоростью между u и $(u + du)$, пропорционально общему числу молекул N и некоторой функции, зависящей от скорости, т. е.

$$dN = N f(u) du. \quad (3.30)$$

Для функции $f(u)$ Дж. Максвелл получил выражение

$$f(u) = \frac{u}{\alpha \sqrt[3]{\pi}} u^2 e^{\frac{u^2}{\alpha^2}}. \quad (3.31)$$

Подставив его в (3.30), получим закон распределения Максвелла:

$$dN = \frac{4N}{\alpha \sqrt[3]{\pi}} u^2 e^{\frac{u^2}{\alpha^2}} du. \quad (3.32)$$

Равенство (3.32) разделим на N и du , приравняем его y :

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{du} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{\frac{-u^2}{\alpha^2}} = y. \quad (3.33)$$

В выражениях (3.31)–(3.33) α представляет собой часть молекул, которые имеют наиболее вероятную скорость.

Изображение зависимости (3.33) представлено на рис. 3.6. Как видим, функция $y = f(u)$ быстро возрастает с увеличением u , достигает максимума и далее постепенно убывает. Это означает, что имеется некоторое число молекул, обладающих как малыми, так и большими скоростями. При $u = \alpha$ функция y имеет максимум. Уравнение (3.33) позволяет оценить, как изменится число молекул при изменении скорости на du . Например, при изменении скорости на $du = 0,1$ и $u = \alpha = 1$ расчет по уравнению (3.33) дает $dN/N = 0,08302$. Это означает, что из каждой тысячи молекул 83 обладают скоростями между 1 и 1,1.

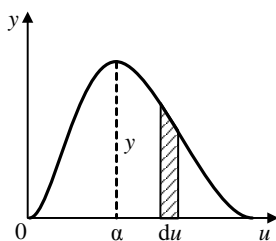


Рис. 3.6. Графическое изображение закона распределения молекул по скоростям

Дж. Максвелл и Л. Больцман (1869–1871) построили кривые для выявления разброса значений энергии молекул (поступательной кинетической энергии) в зависимости от температуры. Они вычислили общую долю молекул с энергией x и отложили ее на графике как функцию значения энергии молекулы x (рис. 3.7).

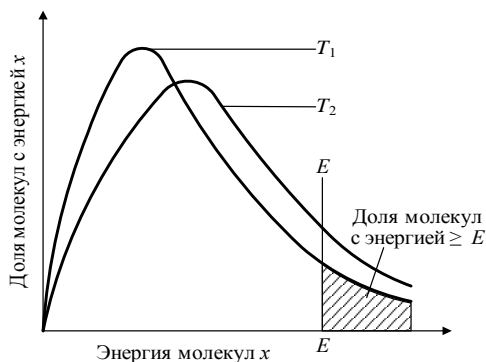


Рис. 3.7. Распределение молекул по энергиям: заштрихована область, где доля молекул с энергией, большей или равной E , составляет $\exp(-E/RT_1)$

Только очень малые доли молекул имеют очень малые или очень большие энергии. На рис. 3.7 показано, что молекулы распределяются между различными уровнями энергии при двух температурах T_1 и T_2 , причем $T_1 < T_2$. В обоих случаях площади под кривой одинаковы при условии, что сумма долей равна единице. Средняя энергия молекул растет пропорционально температуре. Далее форма кривой распределения изменяется по мере того, как доля молекул с малыми энергиями уменьшается, а доля молекул с высокими энергиями увеличивается. Дж. Максвелл и Л. Больцман получили выражение для доли молекул, обладающих повышенной энергией. Наиболее значительное слагаемое этого выражения — экспоненциальная функция $\exp(-E/RT)$. Для значения энергии молекулы E доля молекул с энергией, большей или равной E , приблизительно определяется значением $\exp(-E/RT)$ (заштрихованная область на рис. 3.7).

Длина свободного пробега и число столкновений молекул. Под длиной свободного пробега молекулы l понимают путь, который пробегает молекула от столкновения до столкновения. Если известны длина пробега молекулы и скорость ее движения, то легко рассчитать число столкновений z :

$$z = \frac{u}{l} \quad \text{и} \quad l = \frac{u}{z}.$$

Число столкновений можно подсчитать следующим образом. Пусть молекула имеет форму шара диаметром d . Предположим, что все молекулы находятся в покое, а одна движется. При движении молекула будет описывать цилиндры диаметром d и длиной l , объем каждого цилиндра будет равен $\pi d^2 l$. Сумма всех l за 1 с равна пути, пройденному молекулой за 1 с, т. е. равна скорости молекулы \bar{u} (\bar{u} — средняя арифметическая скорость); тогда объем всех цилиндров, описываемых молекулой за 1 с, равен $\pi d^2 \bar{u}$.

Если применить такой же прием ко второй, третьей, N -й молекуле, то найдем сумму всех объемов цилиндров, описываемых всеми молекулами за 1 с, равную $N\pi d^2 \bar{u}$. Этот объем численно равен числу соударений z . Отсюда

$$l = \frac{u}{z} = \frac{u}{N\pi d^2 \bar{u}} = \frac{1}{N\pi d^2}. \quad (3.34)$$

Более точный результат получается, если учесть движение всех молекул одновременно с разными скоростями. Этот результат был получен Дж. Максвеллом. Он приводит к следующему выражению для l :

$$l = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \frac{1}{N\pi d^2}. \quad (3.35)$$

В табл. 3.3 приведены опытные значения молекулярно-кинетических параметров некоторых газов при 0 °С и 760 мм рт. ст. Они находятся в удовлетворительном согласии с расчетными.

Таблица 3.3

**Некоторые молекулярно-кинетические параметры (эксперимент)
разных газов при температуре 0 °С и давлении 1 атм**

Газ	\bar{u} , см/с	l , Å	d , Å
Азот	45 430	599	3,1
Аргон	38 080	635	2,8
Водород	169 200	1 123	2,3
Кислород	42 500	647	2,9
Двуокись углерода	36 250	397	3,2
Окись углерода	45 450	584	3,2
Хлор	28 560	287	3,6

§ 3

Жидкое состояние вещества

3.1. Особенности структуры

Жидкость принимает форму сосуда, в котором она находится, и ограничена сверху своей свободной поверхностью. Важнейшее свойство жидкости состоит в том, что она занимает определенный объем, т. е. при данных температуре и давлении имеет определенную плотность. Молекулы жидкости расположены достаточно близко друг к другу. В противоположность газу притяжение между данной молекулой и ее ближайшими соседями велико, и когда жидкость течет, ее объем сохраняется. Однако у молекул жидкости нет определенных соседей, как в твердом теле, и эта нерегулярность приводит к большим вариациям в расположении молекул. Таким образом, для жидкого состояния характерно отсутствие регулярности, т. е. определенного взаимного расположения молекул.

Различия между газом и жидкостью обусловлены прежде всего различной плотностью этих систем. При любой температуре, заметно ниже критической, средние межмолекулярные расстояния в жидкости много меньше, чем в газе, что обуславливает значительно большую энергию межмолекулярных взаимодействий.

Плотность жидкости при температурах заметно ниже критической близка к плотности кристалла, изменения объема при плавлении кристаллов невелики. В результате средние энергии межмолекулярных взаимодействий для двух состояний отличаются не очень сильно, энтальпии плавления заметно меньше, чем энтальпии испарения в стандартной точке кипения. Близки теплоемкости веществ в жидком и кристаллическом состояниях.

Исследования рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях показали, что в последних расположение молекулы в ближайшем окружении некоторой данной напоминает расположение их в кристалле. Имеется ближний порядок, хотя и не столь строгий, как в кристалле. Дальний же порядок, связанный с регулярностью структуры, в жидкости отсутствует. Количественной характеристикой ближней упорядоченности является так называемая *радиальная функция распределения*.

Рассмотрим окружение некоторой определенной молекулы. При этом положение ее самой нас не интересует: наблюдатель как бы движется вместе с ней. Определим среднее число частиц в сферических слоях на разных расстояниях от этой молекулы. Объем сферического слоя радиуса r и толщины dr составляет долю $4\pi r^2 dr/V$ от общего объема жидкости V . Если бы распределение частиц было полностью беспорядочным, то среднее число их в слое составило бы

$$d\bar{N}(r)_{\text{бесп}} = N \cdot 4\pi r^2 dr/V = \rho \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (3.36)$$

где $\rho = N/V$ — плотность жидкости (среднее число частиц в единице объема); $4\pi r^2 dr/V$ — вероятность для определенной молекулы попасть в сферический слой при беспорядочном распределении.

Однако молекула, выбранная за центральную, влияет на распределение частиц в своей окрестности, так что локальная плотность этих частиц не совпадает со средней плотностью ρ и является функцией расстояния r до центральной молекулы:

$$d\bar{N}(r) = \rho g(r) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (3.37)$$

где $g(r)$ — радиальная функция распределения; $\rho g(r)$ — локальная плотность в сферическом слое радиуса r .

Отличие функции $g(r)$ от единицы свидетельствует о корреляциях в положениях частиц. Функция $g(r)$ зависит от природы системы, температуры и плотности.

Функция $g(r)$ может быть экспериментально определена из данных о рассеянии рентгеновских лучей. В последние годы для нахождения этой функции служат также исследования дифракции нейтронов.

Для кристаллов функция $g(r)$ имеет вид четких, узких, разделенных друг от друга пиков. Общий вид функции $g(r)$ для жидкостей представлен на рис. 3.8. Нулевое значение $g(r)$ при малых r обусловлено тем, что силы отталкивания ставят предел возможному сближению частиц. На больших расстояниях корреляции в положениях частиц жидкости утрачиваются:

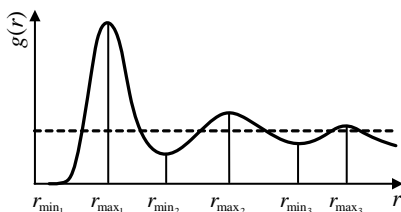


Рис. 3.8. Радиальная функция распределения для жидкостей

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1.$$

Наличие максимумов и минимумов на кривой $g(r)$ свидетельствует о том, что имеются предпочтительные расстояния между молекулами, своего рода координационные сферы. Положения максимумов на кривой $g(r)$ r_{\max_1} и r_{\max_2} определяют радиусы первой и второй координационных сфер; среднее число частиц в первой координационной сфере, т. е. на расстояниях $r \leq r_{\max_2}$, можно назвать *координационным числом жидкости*.

Опыт показывает, что для жидкостей вблизи точки плавления радиусы первой и второй координационных сфер, а также значения координационных чисел близки к аналогичным характеристикам для кристалла (для воды, например, координационное число близко к четырем; для сжиженного аргона — к 12 и т. д.). В то же время картина ближнего порядка в жидкости по сравнению с кристаллом смазана, значения чисел частиц в координационных сферах испытывают значительные флуктуации. На больших расстояниях корреляции утрачиваются, дальний порядок отсутствует.

Структурные особенности жидкости и вид радиальной функции для нее хорошо передаются представлением о так называемой *случайной плотной упаковке*. Для молекулярных кристаллов характерна *регулярная* плотная упаковка. Случайную упаковку шаров получают, например, при встряхивании их в баллонах с нерегулярной шероховатой поверхностью. При этом объем сфер составляет $\approx 0,64$ от общего объема, тогда как коэффициент заполнения для регулярной плотной упаковки равен 0,74. Относительное увеличение объема при плавлении аргона приблизительно и соответствует разнице плотностей регулярной и случайной плотной упаковок шаров. Функция $g(r)$ аргона близка к радиальной функции распределения для случайной плотной упаковки твердых сфер.

Таким образом, *фазовый переход* «твердая фаза — жидкость», т. е. переход от пространственно упорядоченной системы к системе без дальнего порядка в расположениях центров масс, может быть связан с изменением *фактора упаковки*. Заметим, что переход типа плавления обнаруживается теоретически для модельной системы твердых непритягивающихся сфер, тогда как переход «жидкость — пар» возможен лишь в системах с притяжением между молекулами. Это подчеркивает важность геометрического фактора в фазовом переходе «твердое тело — жидкость», роль собственного объема молекул, т. е. отталкивательных взаимодействий, в формировании структуры жидкости и кристалла.

Из вышесказанного следует, что по структуре жидкость отличается от кристалла отсутствием дальнего порядка. В ней, в отличие от кристалла, нельзя выделить фиксированную сетку правильных положений для частиц. Можно говорить лишь о временных положениях равновесия, зависящих от конфигурации окружения и перемещающихся по объему. Молекула с равной вероятностью может попасть в любой элемент объема жидкости, так что для i -й молекулы, например, вероятность находится в элементе объема $d\vec{r}_i$ около точки с радиусом-вектором \vec{r}_i составляет

$$dw(\vec{r}_i) = d\vec{r}_i/V. \quad (3.38)$$

Выражение (3.38) описывает равномерное распределение частиц по объему (корреляции сказываются лишь на вероятностях различных относительных положений частиц). Все элементы объема жидкости равновероятны, свойства ее во всех направлениях одинаковы, жидкость однородна, изотропна. Изотропность — общее свойство обычных жидкостей.

Построение теории жидкостей — плотной системы без дальнего порядка представляет особые трудности. На первых этапах развития теория опиралась почти полностью на аналогию свойств жидкости и более простых для молекулярной интерпретации систем: газов и кристаллов. Самые первые теоретические представления, сформулированные Ван-дер-Ваальсом, рассматривали жидкость как бесструктурную, отличающуюся от газов лишь по плотности. Доказательство возможности описать жидкость и газ единым уравнением состояния явилось замечательным результатом, но, однако, для изучения свойств самой жидкости уравнение Ван-дер-Ваальса оказалось непригодным.

Обнаружение в опытах по дифракции рентгеновских лучей ближней упорядоченности в жидкостях, близкая аналогия многих свойств жидкостей и кристаллов послужили основой для создания приближенных моделей жидкости, уподобляющих ее структуру кристаллической. Так называемые *решеточные модели*, развитие которых связано с именами Я. Френкеля, Г. Эйринга, Дж. Леннард-Джонса, А. Девоншайра и др., при-

писывают жидкости структуру, в той или иной степени близкую к кристаллической. К простейшим теориям такого рода относится *теория свободного объема*.

Предполагается, что молекулы распределены по одинаковым ячейкам, число которых равно числу молекул N ; $v = V/N$ — объем одной ячейки. В каждой ячейке находится по частице, пустых ячеек нет. При оценке потенциальной энергии системы действие соседних молекул на некоторую i -ю заменяется усредненным полем, которое передается функцией $\chi(\vec{r}_i)$, где \vec{r}_i — радиус-вектор, проведенный из центра i -й ячейки (рис. 3.9).

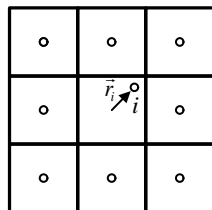


Рис. 3.9. Ячеечная модель жидкости

Таким образом, допускается, что потенциальная энергия частицы зависит лишь от ее координаты и не зависит от координат окружающих частиц. Форма функциональной зависимости $\chi(\vec{r}_i)$ для всех ячеек одинакова. Эти приближения позволяют найти потенциальную энергию системы и другие, прежде всего энергетические, характеристики жидкости.

Теория свободного объема позволила удовлетворительно описать энергетические свойства жидкости, но дала сильно заниженные значения энтропии, что является неизбежным следствием излишней упорядоченности модели. Для исправления энтропии потребовались эмпирические поправки.

Однако имеются возможности и в рамках решеточных моделей отразить неоднородность структуры жидкости, более последовательно учесть ближние корреляции. Эффективными в этом случае оказываются *дырочные модели*, которые допускают, что, помимо занятых ячеек, имеются также пустые (число ячеек больше числа частиц). В рамках этих моделей можно описать не только жидкость, но и газ, воспроизвести фазовый переход «жидкость — пар».

В настоящее время решеточные модели представляют ценность главным образом для исследования сложных систем, которые пока мало поддаются строгим методам. В частности, это касается полимерных систем, ассоциированных жидкостей, подобных воде, жидких кристаллов. Наиболее полезными оказываются решеточные модели в применении не к чистым жидкостям, а к растворам. Эти модели представляют очень удобную основу при разработке полуэмпирических уравнений для практических расчетов термодинамических свойств.

Таким образом, эти модели даже в наиболее совершенных вариантах все же упрощают структуру жидкости, приписывают ей излишнюю *квазикристалличность*, некоторый дальний порядок. В результате обычно — неудовлетворительное описание энтропийных характеристик.

Теории, называемые *строгими*, ставят своей задачей вывести все структурные характеристики, опираясь исключительно на сведения о молекулярных свойствах, потенциале межмолекулярного взаимодействия. Эти теории оперируют молекулярными функциями распределения, определяющими вероятность заданной конфигурации группы из двух или более частиц и позволяющими учесть корреляции в положениях частиц. Введенная ранее радиальная функция распределения может быть названа *двухчастной корреляционной функцией*. Метод *молекулярных функций* распределения является общим для жидкостей и газов; однако единство подхода осуществляется на иной основе, чем в теории Ван-дер-Ваальса, где корреляции в системе не принимались во внимание, а газы и жидкости рассматривались как бесструктурные.

Важнейшая задача строгих теорий — нахождение радиальной функции распределения $g(r)$. Это связано не только с возможностью экспериментально определить функцию $g(r)$ в опытах по рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов и тем самым проконтролировать теоретические результаты. Наиболее существенно то, что знание этой функции открывает путь к расчету всех термодинамических свойств системы.

3.2. Молекулярно-кинетическая характеристика жидкого состояния

Степень упорядоченности в жидкости повышается с увеличением полярности молекул, так как при этом растут ван-дер-ваальсовы силы. Особенно значительно упорядочение при образовании водородных связей между молекулами. У жидкостей с водородными связями между молекулами (например, воды, фтороводорода, аммиака) проявляются аномальные свойства.

Однако даже водородные связи и тем более ван-дер-ваальсовы силы относительно непрочны, поэтому молекулы в жидком состоянии находятся в непрерывном движении. Непрерывное хаотическое движение частиц в жидкости получило название броуновского движения, по фамилии английского ученого Р. Броуна, который впервые наблюдал это явление.

Скорость движения и энергия отдельных молекул в жидкости различаются. Для жидкого состояния применимо распределение молекул по скоростям и энергиям Максвелла — Больцмана (см. рис. 3.6, 3.7). Вследствие непрерывного движения отдельные молекулы, обладающие относительно высокой энергией, могут вырываться из жидкости и переходить в газообразное состояние. Этот процесс называется *испарением* жидкости. Склонность жидкости к испарению называется *летучестью*. Чем меньше силы межмолекулярного взаимодействия, тем выше летучесть жидкости. Вследствие испарения растет соответственно парциальное давление пара

данной жидкости в газовой фазе над жидкостью. При повышении парциального давления пара ускоряется обратный процесс — захват молекул жидкостью из газовой фазы, т. е. конденсация пара. При некотором парциальном давлении скорости испарения и конденсации пара становятся равными. Такое давление получило название *давления насыщенного пара жидкости*.

С увеличением энергии взаимодействия между молекулами при одной и той же температуре давление насыщенных паров уменьшается (рис. 3.10).

Особенно заметно снижение давления насыщенных паров жидкостей, между молекулами которых возникают водородные связи. Давление насыщенных паров p растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону:

$$p = A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (3.39)$$

где A — постоянная; E — энергия активации процесса испарения.

При парциальном давлении паров жидкости, равных атмосферному давлению, в жидкости образуются пузырьки газа и начинается кипение. Температура, при которой достигается это состояние, называется *температурой кипения жидкости*. Она возрастает с увеличением энергии взаимодействия между молекулами. Температура кипения возрастает с увеличением давления.

3.3. Свойства жидкостей

3.3.1. Плотность и мольный (молярный) объем

Плотностью тела называется отношение массы тела к его объему. В химии плотность жидкости принято выражать отношением массы тела при 20 °С к массе равного объема воды при 4 °С. Обозначают плотность жидкостей обычно буквами ρ или d . Необходимость выбора определенной температуры вызвана тем, что плотность, как правило, уменьшается с повышением температуры. Д. И. Менделеев показал, что зависимость плотности от температуры выражается уравнением

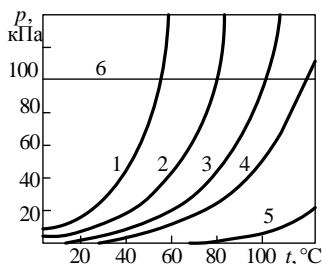


Рис. 3.10. Давление насыщенных паров некоторых жидкостей:

1 — ацетона; 2 — этанола; 3 — воды; 4 — уксусной кислоты; 5 — этиленгликоля; 6 — температура кипения воды при нормальном давлении

$$d' = d^0 (1 - kt), \quad (3.40)$$

где d' — плотность при температуре t ; d^0 — плотность при 0°C ; k — коэффициент; t — температура, $^\circ\text{C}$.

Объем, занимаемый молеми жидкости, называется молеми объемом. Он получается делением молекулярной массы жидкости на плотность:

$$V_m = \frac{M}{d}. \quad (3.41)$$

Молеми объем сложных жидкостей обладает свойством аддитивности (сложения): молеми объем приблизительно равен сумме атомных объемов групп, входящих в молекулу жидкости. Например, молекула гексана C_6H_{14} состоит из шести атомов углерода и 14 атомов водорода. Молеми объем гексана, согласно свойству аддитивности, равен сумме шести атомных объемов углерода V_C и 14 атомных объемов водорода V_H :

$$V_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 6V_C + 14V_H = 6 \cdot 11,0 + 14 \cdot 5,5 = 143 \text{ мл},$$

опытное значение молеми объема гексана равно 139,9 мл.

Другой аддитивной величиной, характеризующей свойства жидкости, является молярная рефракция MR_D :

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V_m, \quad (3.42)$$

где n — показатель преломления; M — молярная масса; d — плотность.

Индекс D указывает, что n относится к D -линии натрия (желтая линия).

Молярная рефракция — структурно чувствительное свойство жидкости, и ее чаще применяют для характеристики жидкости, чем молеми объем.

3.3.2. Поляризация

Молекулы с несовпадающими центрами тяжести зарядов называются полярными (см. гл. 2). За меру полярности принимается величина дипольного момента μ , который равен произведению заряда на расстояние l : $\mu = el$.

Дипольный момент гомоядерных молекул, таких как H_2 , N_2 и др., равен нулю. Гетероядерные молекулы, как правило, имеют дипольный момент, отличный от нуля. Например, $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ Д}$; $\mu_{\text{H}_2\text{S}} = 0,93 \text{ Д}$;

$\mu_{\text{CO}} = 0,11$ Д; $\mu_{\text{NH}_3} = 1,46$ Д. Однако $\mu_{\text{CO}_2} = 0$, дипольный момент углеродородов также равен нулю. Это связано с симметрией молекул. Например, равенство нулю дипольного момента CO_2 обусловлено тем, что молекула имеет линейную структуру $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и моменты отдельных связей компенсируются.

Наличие дипольного момента у молекулы эквивалентно электрическому полю, поэтому когда в непосредственной близости от полярной молекулы, как это имеет место в жидкости, находится другая молекула, то она испытывает действие электрического поля. Электрическое поле создают вокруг себя также ионы.

Если молекула попадает в поле, создаваемое полярной молекулой или ионом, либо во внешнее электрическое поле напряженностью E , то она испытывает со стороны поля действие силы \vec{F} , которая индуцирует в молекуле электрический момент $\vec{m} = \alpha \cdot \vec{F}$. Коэффициент α называется поляризуемостью молекулы; он имеет размерность объема. Р. Клаузиус и О. Мосотти установили, что поляризуемость 1 см^3 вещества, содержащего n молекул, связана с диэлектрической постоянной ϵ соотношением

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha, \quad (3.43)$$

из которого можно определить α .

Умножая (3.43) на M/d , где M — относительная молекулярная масса, а d — плотность, имеем

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} n \cdot \frac{M}{d} \alpha. \quad (3.44)$$

Произведение

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (3.45)$$

называется молекулярной поляризацией. Поскольку $n \cdot M/d = N_A$ (где N_A — число Авогадро), то из (3.44) и (3.45) следует, что

$$P = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha. \quad (3.46)$$

Поляризация P так же, как и поляризуемость α , имеет размерность объема. Молекулярная поляризация для различных веществ имеет значе-

ние от единиц до нескольких десятков см^3 . Например, $P_{\text{H}_2} = 2$; $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 26$; $P_{\text{NH}_3} = 57$; $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 116 \text{ см}^3$.

У ряда жидкостей, для которых выполняется закон Клаузиуса — Мосотти, молекулярная поляризация является аддитивной величиной, т. е. молекулярная поляризация молекулы приблизительно равна сумме атомных поляризаций. Для жидкостей с большими величинами диэлектрических постоянных правило аддитивности не соблюдается.

П. Дебай в электрической теории полярных молекул показал, что в общем случае поляризуемость равна

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (3.47)$$

где α_0 — так называемая деформационная поляризуемость, обусловленная действием поля, деформирующего электронную оболочку; μ — дипольный момент; k — постоянная Больцмана; T — температура, К. Подстановка (3.47) в (3.46) дает для молекулярной поляризации выражение

$$P = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3.48)$$

которое можно представить суммой двух членов

$$P = P_d + P_{\text{ор}}, \quad (3.49)$$

где $P_d = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_0$ — деформационная поляризация; $P_{\text{ор}} = \frac{4\pi}{3} N_A \frac{\mu^2}{3kT}$ — ориентационная поляризация.

Появление у жидкостей части поляризуемости обязано наличию у молекул жидкости дипольного момента, который можно определить опытным путем с использованием уравнения (3.48).

Дипольные молекулы, расположенные поблизости одна от другой, ориентируются так, что противоположные концы диполей смыкаются, что приводит к увеличению поляризуемости молекул.

В соответствии с установленным делением молекул на полярные и неполярные жидкости также делят на два класса: полярные и неполярные. Такое деление оправдывается не только при рассмотрении электрических свойств жидкостей, но и других свойств, например молярного объема и вязкости.

3.3.3. Вязкость

Для жидкостей, как и для газов, в общем случае справедлив закон Ньютона (§ 2.4). Для жидкости более приемлемой формулировкой вязкости будет следующая: вязкость — это сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Поскольку молекулы жидкости находятся на более близких расстояниях друг от друга, чем в газах, внутреннее трение при движении слоев жидкости заметно больше, нежели в газах. С повышением температуры вязкость вещества в жидком состоянии уменьшается, что противоположно газам (см. табл. 3.1).

Исходя из современных представлений о строении жидкости и особого механизма передачи количества движения перемещающимися слоями жидкости (за счет прилипания частиц, находящихся в разных слоях), Г. М. Панченков получил уравнение, выражающее зависимость вязкости от температуры:

$$\eta = 3\sqrt{R} \cdot \sqrt{\frac{\omega^2}{N}} \cdot M^{-\frac{5}{6}} \cdot d^{\frac{4}{3}} T^{\frac{1}{2}} \left(e^{\frac{E}{RT}} + e^{-\frac{E}{RT}} - 2 \right), \quad (3.50)$$

где R — газовая постоянная; ω — собственный объем молекулы; N — число Авогадро; M — молекулярная масса; d — плотность; T — температура, К; E — энергия связи между молекулами жидкости.

Приведенное уравнение громоздко, однако не содержит произвольных постоянных и дает хорошее согласие с опытом.

В табл. 3.4 приведены значения вязкости бензола, полученные опытным путем ($\eta_{\text{опыт}}$) и рассчитанные по уравнению (3.50).

Таблица 3.4

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3.50) значений вязкости бензола при разных температурах

T, K	d	$\eta_{\text{опыт}} \cdot 10^3$, пуазы	$\eta_{\text{расчет}} \cdot 10^3$, пуазы	$\Delta\eta^{1/2}$
273,2	0,90005	9,00	8,74	-2,9
283,2	0,88941	7,57	7,48	-1,2
293,2	0,87875	6,47	6,47	0,0
303,2	0,86805	5,61	5,63	+0,5
313,2	0,85730	4,92	4,95	+0,6
323,2	0,84650	4,36	4,36	0,0
333,2	0,83562	3,86	3,89	0,0
343,2	0,82465	3,50	3,48	-0,7

3.3.4. Диффузия

Явление диффузии в жидкости имеет много общего с газовой диффузией, поскольку оба состояния вещества характеризуются отсутствием собственной формы и, следовательно, допускают наличие резких колебаний массы и возможность переноса массы вещества потоками.

При отсутствии конвективных потоков диффузия определяется первым и вторым законами Фика, а при их наличии — диффузионными уравнениями с конвективными членами (см. § 2.4).

Таким образом, при решении вопросов, связанных с диффузией в жидкости, в случае молекулярного переноса задача сводится к определению коэффициента диффузии D , а при конвективной диффузии — к определению константы скорости диффузии β . Последняя может быть рассчитана на основе метода подобия из безразмерных параметров — критериев метода подобия. Коэффициент диффузии D обычно определяется экспериментальным путем.

С повышением температуры коэффициент диффузии в жидкостях возрастает по экспоненциальному закону:

$$D = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.51)$$

где A — постоянная; E — энергия активации диффузии.

3.4. Жидкие кристаллы

Представление о жидкокристаллическом состоянии как особом состоянии вещества — промежуточном между жидким и твердым — впервые возникло в конце XIX века в биологии и лишь позднее проникло в физику. Задолго до того как физики и химики заинтересовались тем фактом, что некоторые вещества и их смеси могут существовать в новом, ранее неизвестном фазовом состоянии, биологи уже были знакомы со многими особенностями, характерными для этого состояния, которое они же первыми называли *жидкокристаллическим*.

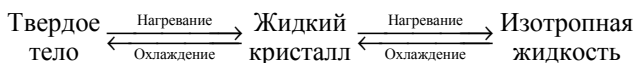
Открытие промежуточного жидкокристаллического состояния вещества приписывается австрийскому ботанику Фридриху Рейнитцеру: он получил эфир холестерина — холестерилбензоат — и обнаружил, что у этого соединения имеются две «точки плавления», при которых происходят фазовые переходы разного характера. При 145,5 °C структура твердого вещества холестерилбензоата разрушалась и он превращался в мутную жидкость (теперь известно, что это жидкий кристалл), которая при дальнейшем нагревании до 178,5 °C становилась прозрачной. Эти наблюдения

показали, что у холестерилбензоата имеются три различные фазы: твердая, жидкокристаллическая и жидкая. Ф. Рейнитцер описал свой эксперимент в статье, опубликованной в одном из химических журналов в 1888 г.

Название «жидкие кристаллы» одновременно интригует и озадачивает. Оно кажется внутренне противоречивым, но в действительности введено для того, чтобы описать свойства определенного состояния вещества. Жидкий кристалл можно представить как конденсированную жидкость, обладающую *спонтанной анизотропией*.

Жидкокристаллическое состояние — это состояние, в котором веществу одновременно присущи свойства и жидкости, и твердого тела и в котором многие свойства являются промежуточными между свойствами жидкости и кристалла. Иногда жидкокристаллическое состояние трактуют как четвертое состояние вещества (помимо газового, жидкого и твердого). В жидких кристаллах дальний порядок (как в кристалле) сочетается со способностью образовывать капли и течь (как у воды и подобных ей жидкостей). Некоторые свойства, характерные для жидких кристаллов, отсутствуют как у жидкостей, так и у твердых тел. К таким свойствам относятся: 1) способность образовывать «монокристаллы» во внешнем магнитном и (или) электрическом поле; 2) гораздо более высокая, чем у жидкостей или твердых тел, оптическая активность; 3) чувствительность к температуре, проявляющаяся в изменении цвета. При нагревании твердого тела и переходе его в жидкое кристаллическое состояние вещество становится мутным, двулучепреломляющим и жидким, причем его консистенция у разных соединений меняется от консистенции пасты до консистенции невязкой жидкости. При дальнейшем нагревании эта мутная анизотропная жидкость превращается в изотропную (оптические свойства которой не зависят от направления). Таким образом, область существования жидкого кристалла ограничена двумя температурами: *плавления и просветления*.

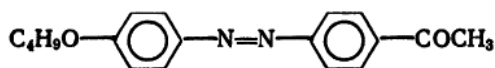
Описанные фазовые переходы можно представить так:



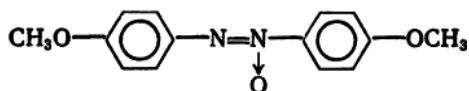
Охлаждая систему, процесс можно обратить.

Некоторые соединения этого типа приведены ниже:

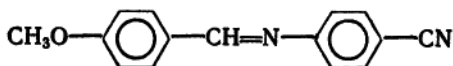
1) 4-ацетил-4'-бутоксиазобензол:



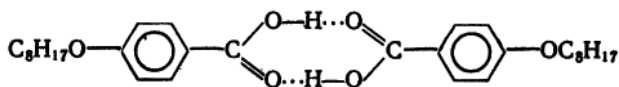
2) 4,4'-диметоксiazоксibenзол:



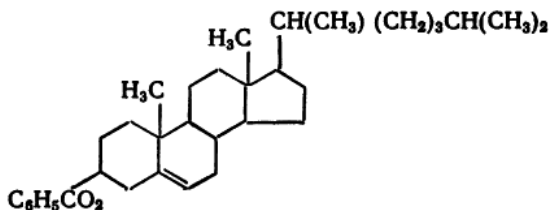
3) N-(4-метоксibenзилиден)-4-цианофениламин:



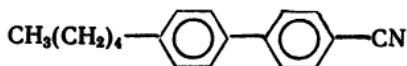
4) димер пара-октилоксибензойной кислоты:



5) холестерилбензоат — первый из открытых жидких кристаллов:



6) 4-пентил-4'-цианобифенил — жидкий кристалл при комнатной температуре.



В настоящее время известны два основных типа жидких кристаллов: *термотропные* и *лиомотропные*. Жидкие кристаллы, получающиеся из индивидуальных веществ в определенной области температур, называют термотропными. Лиотропные жидкие кристаллы образуются с участием растворителя (в значительной мере это вода). Термотропные жидкие кристаллы могут быть либо *нематиками*, либо *смектиками*. Слово «нематик» происходит от греческого слова «нить» и указывает на нитевидность нематической структуры, наблюдаемую под микроскопом. В этой структуре молекулы расположены параллельно или почти параллельно друг другу. Они могут двигаться во всех трех направлениях и вращаться вокруг одной оси. Слово «смектик» (также греческого происхождения) оз-

начает «смазка» или «грязь». Сметические структуры (за исключением сметика D) слоистые, причем в слоях молекулы расположены так, что их длинные оси параллельны друг другу и приблизительно перпендикулярны плоскостям слоев. Молекулы могут двигаться в двух направлениях (в плоскости) и вращаться вокруг одной оси. Внутри слоя центры молекул расположены либо правильными рядами, либо беспорядочно (при этом сами молекулы остаются параллельными).

К нематическим жидким кристаллам иногда относят также подкласс веществ, о которых говорят как о *холестерически-нематических* жидких кристаллах, а в литературе часто называют просто холестериками. Многие из этих соединений — производные холестерина. В холестериках молекулы уложены в слои толщиной около $2\,000\text{ \AA}$. Этим они отличаются от сметических структур, где толщина слоев порядка длины молекулы, т. е. около 20 \AA . Хотя у большинства холестериков молекулы практически плоские, вверх из этой плоскости выступают боковые цепи, а вниз — несколько атомов водорода. В связи с этим длинные оси молекул в каждом данном слое слегка повернуты относительно осей в соседних слоях, так что образуется винтовая структура.

Различные жидкокристаллические структуры схематически изображены на рис. 3.11.

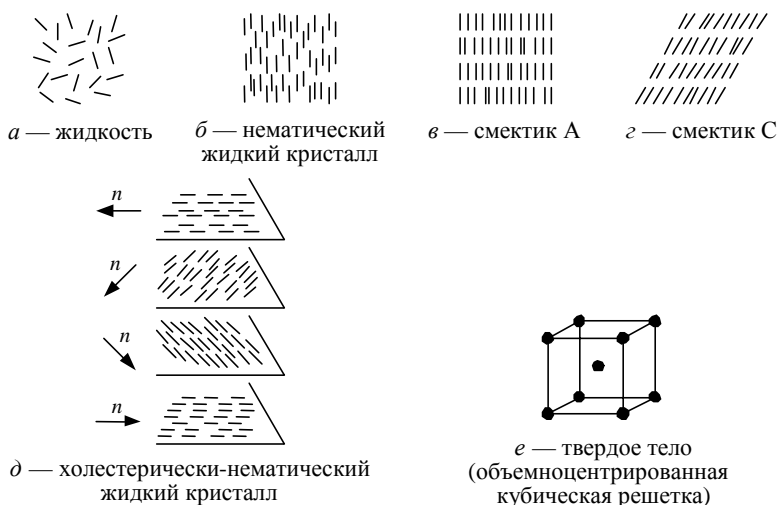


Рис. 3.11. Схематическое изображение расположения молекул (обозначены штрихами) в изотропной жидкости (а), нематическом жидком кристалле (б), сметике А (в), сметике С (г), холестерическом жидком кристалле (д), твердом теле (е)

В реальных жидкостях молекулы расположены беспорядочно (рис. 3.11, *а*). В нематике длинные оси молекул в основном параллельны (рис. 3.11, *б*), а смектик А (рис. 3.11, *в*) обладает двумерной упорядоченностью; внутри слоя центры молекул распределены беспорядочно, а сами слои расположены на одинаковом расстоянии друг от друга. В смектике С, как и в жидкокристаллическом смектике А, молекулы также упакованы в эквидистантные слои. Однако здесь молекулы в каждом слое наклонены по отношению к его плоскости (рис. 3.11, *г*). Угол наклона зависит от температуры и геометрии молекул. В холестерике (рис. 3.11, *д*) молекулы в каждом слое расположены так же, как в нематической структуре, но слои закручены на определенный угол, т. е. образуется винтовая структура. Твердое кристаллическое состояние обладает трехмерной упорядоченностью, что представлено на рис. 3.11, *е* объемноцентрированной кубической решеткой. Таким образом, жидкокристаллическое состояние может обладать молекулярной упорядоченностью либо в одном (нематическая структура), либо в двух (большинстве смектических структур), но не в трех измерениях, как реальный кристалл. Оно, следовательно, более структурировано, чем жидкое состояние, но менее структурировано, чем твердое состояние.

Нужно отметить, что жидкие кристаллы оптически анизотропны, т. е. они пропускают свет в разных направлениях с разной скоростью. Если их рассматривать в поляризационный микроскоп, то можно увидеть насыщенные цветные полосы. Цвет холестериков меняется с изменением температуры.

Если индивидуальное вещество способно образовывать и нематическую, и смектическую фазы, то при повышении температуры фазовые переходы происходят в следующей последовательности: *твердая фаза* → *смектический жидкий кристалл* → *нематический жидкий кристалл* → *изотропная жидкость*.

Лиотропные жидкие кристаллы, в отличие от термотропных, получают при смешивании двух соединений, одно из которых (например, вода) служит растворителем. Они обладают сильным двулучепреломлением. Лиотропные жидкие кристаллы образуются при растворении в воде большинства детергентов (синтетических моющих средств), мыл и других поверхностно-активных веществ. Все эти соединения — амфифильные вещества, поскольку в их молекулах есть как ионная группа, растворимая в воде, так и нерастворимая в воде органическая часть. Лиотропные жидкие кристаллы имеют большое биологическое значение, так как состоят из двух или более компонентов (например, системы «липид — вода», «липид — вода — белок»), причем вода является неотъемлемой частью этих жидкокристаллических структур.

Как упоминалось выше, важным свойством жидких кристаллов является то, что они обладают и молекулярной подвижностью, и структур-

ной упорядоченностью. Кроме того, жидкие кристаллы «реагируют» на разнообразные внешние воздействия — свет, звук, механическое давление, изменения температуры, электрические и магнитные поля, а также на химические изменения в окружающей среде, т. е. обладают свойствами, характерными для живых клеток. Наличие перечисленных выше свойств позволило применить жидкие кристаллы для изготовления экранов дисплеев, микрокалькуляторов, циферблатов часов, измерительных приборов в медицине и т. д. и т. п.

§ 4

Твердое состояние

Развитие физики твердого тела началось с изучения его механических свойств, в частности явлений упругости. Следующий этап — математическое описание групп симметрии кристаллов. Углубление такого подхода связано с переходом от чисто внешнего описания отдельных кристаллов (минералогия) к установлению связи между их формой и внутренней структурой (кристаллография).

Современная теория твердого тела развивается на базе квантовой механики и статистической физики, которые позволяют связать структуру и свойства твердого тела с силами взаимодействия между частицами. Теория твердого тела позволяет определить энергию кристаллической решетки, теплоемкость твердых тел и их оптические свойства, объяснить различие между металлами, изоляторами и полупроводниками, охарактеризовать электропроводность этих тел. Основным методом экспериментального исследования внутренней структуры кристаллов — рентгенография, дополняемая в последние годы нейтронографией и другими физическими методами.

Если на первых этапах развития теория твердого тела занималась исключительно идеальными, совершенными кристаллами, структура которых не имеет каких-либо нарушений, то в настоящее время наряду с такими кристаллами интенсивно изучаются также неидеальные твердые тела, имеющие в своей структуре несовершенства (дефекты, дислокации). Изучение несовершенств структуры необходимо для объяснения явлений переноса в твердых телах (электрическая проводимость, теплопроводность, диффузия), а также в связи с проблемами прочности кристаллов, кинетики их роста и др.

С дефектообразованием теснейшим образом связано существование твердых растворов, характеризующихся переменным составом твердой фазы (иногда в значительном интервале) при сохранении типа кристаллической решетки. Меняя состав твердого раствора, удается регулировать и модифицировать в практических целях многие свойства материалов.

Изучение дефектообразования в однокомпонентных кристаллах, твердых растворах и соединениях переменного состава содействовало развитию в последнее достаточно обозримое время *физической химии твердого тела* и *химии твердого тела* в целом.

Методы экспериментального и теоретического исследования кристаллов в значительной мере переносятся на аморфные твердые тела, хотя построение теории последних затруднено нерегулярностью их структуры. Свойства, определяемые главным образом характером связи между частицами, в большей степени являются общими для кристаллических и аморфных тел. Это относится прежде всего к транспортным свойствам.

4.1. Кристаллическая решетка

Для кристаллических тел характерна правильная, симметричная структура. Частицы, образующие кристалл (атомы, молекулы, ионы) выстраиваются в ряды, плоскости, решетки. Симметрия внутренней структуры отражается во внешней форме отдельных кристаллов, представляющих собой многогранники с определенными углами между ребрами и гранями. Изучение симметрии кристаллических многогранников и бесконечной кристаллической структуры представляет важную область исследования кристаллов, составляющую предмет *кристаллографии*.

Кристаллическая структура выступает как совокупность частиц или групп частиц, связанных друг с другом различными преобразованиями симметрии: отражение, вращение, инверсия, переносы (заметим, что кристаллы могут иметь оси вращения только 1-, 2-, 3-, 4- и 6-го порядка). К основным симметрическим преобразованиям бесконечной кристаллической структуры относится *трансляция*, т. е. бесконечно повторяющийся перенос точки вдоль прямой на определенное расстояние, называемое *периодом трансляции*. Кристаллическая решетка, т. е. правильная система узлов, может быть образована путем бесконечного повторения точки тремя некопланарными параллельными трансляциями. Уравнение решетки имеет вид

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}, \quad (3.52)$$

где \vec{T} — вектор узла решетки; n, m, l — целые числа; \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} — некопланарные (не параллельные одной плоскости) векторы, величина которых представляет период трансляции на соответствующем направлении, т. е. постоянные решетки.

В простой кубической решетке векторы \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} удобно направить вдоль осей x, y, z (значения их тогда одинаковы и равны ребру элементарной ячейки), но возможны и другие варианты.

Начальная точка отсчета при записи уравнения (3.52) может быть помещена в любой из узлов решетки, которые выступают как равноправные. Уравнение передает следующую закономерность структуры кристалла: физические свойства в некоторой точке пространства с координатами \vec{r} точно воспроизводятся в любой другой точке с координатами $\vec{r} + \vec{T}$, где составляющие вектора \vec{T} кратны элементарным трансляциям; если в некоторой точке O решетки находится частица, то в точке с радиус вектором \vec{T} также находится частица, причем это справедливо и для $n, m, l \gg 1$.

Такая правильность структуры определяется как *дальний порядок*. Наличие дальнего порядка — свойство, присущее только кристаллам. Итак, в кристалле можно выделить *элементарную (наименьшую) ячейку*, повторением которой можно построить всю кристаллическую структуру. Часто встречающаяся триклинная решетка имеет элементарную ячейку с тремя неравными ребрами и углами. Элементарные ячейки для простой кубической, кубической объемно и гранецентрированной решеток представлены на рис. 3.13.

В кубической гранецентрированной решетке можно осуществить плотнейшую упаковку шаров (второй тип плотнейшей упаковки дает гексагональная решетка). При плотнейшей упаковке шары соприкасаются, так что расстояние R между ближайшими соседями равно диаметру шара. Отношение собственного объема шаров к общему объему (*степень заполнения*) при плотнейшей гранецентрированной упаковке составляет

$$\frac{v_{\text{собств}}}{v} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{R}{2} \right)^3 / v = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2\sqrt{2}} \right)^3 / \left(\frac{a^3}{4} \right) = 0,74.$$

Такая же степень заполнения и у плотнейшей гексагональной упаковки.

Следствием регулярности структуры кристалла является его анизотропия, т. е. неодинаковость свойств в различных направлениях. Так, в направлениях b_1 , b_2 и b_3 на рис. 3.12 различны средние расстояния между частицами; различны плотности частиц для плоскостей, параллельных оси c , двумерными сечениями которых являются b_1 , b_2 , b_3 и др.

Как отмечалось, основной метод изучения структуры кристаллов — рентгенография, дополняемая нейтронографией. Длина волны рентгеновского излучения меньше межатомных расстояний в кристалле ($\approx 10^{-8}$ см), так что кристалл служит для рентгеновских лучей дифракционной решеткой. Близкое значение имеет средняя длина волны де Бройля для тепловых нейтронов при средних температурах (заметим, что рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов, нейтроны — ядрами).

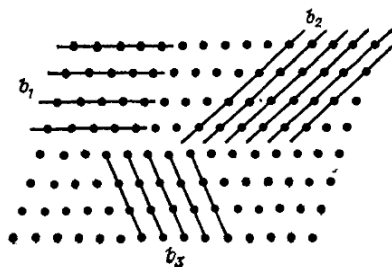


Рис. 3.12. Двумерные сечения плоскостей, проведенных через узлы решетки вдоль оси \bar{c} кристалла

Дифракцию можно описать, привлекая представление, что падающие лучи «отражаются» от плоскостей кристалла. Отражение пучка монохроматического излучения от параллельных плоскостей происходит только под определенным углом, задаваемым уравнением Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.53)$$

где λ — длина волны; d — ближайшее расстояние между плоскостями; θ — угол падения луча; $n = 1, 2, \dots$

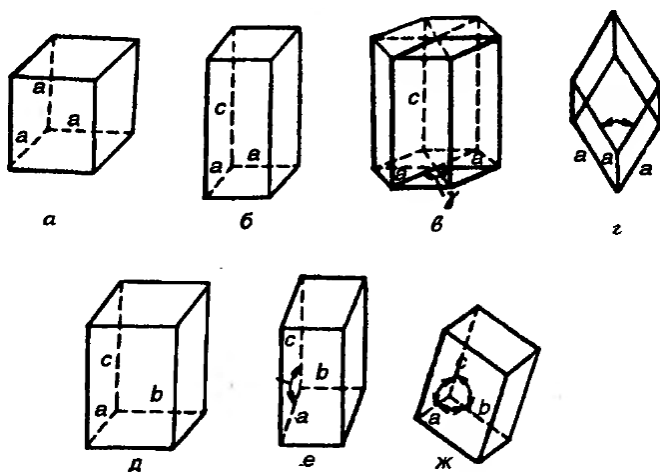


Рис. 3.13. Геометрические фигуры, отвечающие элементарным ячейкам:
 а — кубической; б — тетраэдрической; в — гексагональной; г — ромбоэдрической;
 д — орторомбической; е — моноклинной; ж — триклинной

При $\lambda > 2d$ решение отсутствует и дифракция не происходит, что наблюдается для световых волн (они не «чувствуют» дискретности структуры кристалла; для световых волн кристалл однороден). Для рентгеновских лучей и пучков нейтронов $\lambda < 2d$. Определение углов, при которых происходит дифракция, дает информацию о межплоскостных расстояниях в кристалле. По дифракционной картине можно судить о типе кристаллической решетки и характере расположения в ней частиц.

Кристаллография различает семь основных элементарных ячеек (рис. 3.13), которые отличаются друг от друга как постоянными решетками a , b и c , так и углами между характеристическими осями α , β и γ (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Постоянные элементарных ячеек
и углы между характеристическими осями**

Тип элементарной ячейки	Постоянные решетки	Углы между характеристическими осями
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Орторомбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Кроме основных элементарных ячеек, имеются еще семь элементарных ячеек, являющихся как бы производными от основных, например кубическая объемноцентрированная и кубическая гранецентрированная (рис. 3.14).

Тип кристаллической решетки определяется природой и размерами частиц, видом химической связи между ними, температурой и другими факторами. Частицы размещаются в решетке таким образом, чтобы энергия системы была минимальной: для частиц сферической формы это достигается при максимальном координационном числе, т. е. при наиболее плотной упаковке (см. рис. 3.14).

Некоторые вещества близкой химической природы образуют одинаковые кристаллические структуры. Такие вещества называют *изоморфными*. В таких структурах частицы могут замещать друг друга, например Mg^{2+} и Ca^{2+} в Ca_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 или K^+ и Rb^+ , а также Al^{3+} и Cr^{3+} в квасцах $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При замещении даже части ионов могут изменяться свойства веществ. Например, при замещении части Al^{3+} в корунде Al_2O_3 на ионы Cr^{3+} прозрачные кристаллы становятся красными (рубин), а на ионы Ti^{3+} и Fe^{3+} — синими (сапфир).

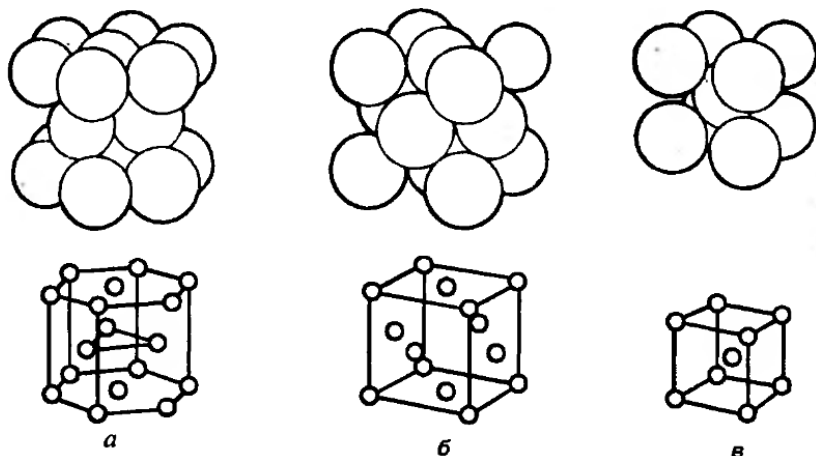


Рис. 3.14. Трехмерное изображение упаковок шаров:

a — гексагональная; *б* — кубическая гранецентрированная;
в — кубическая объемноцентрированная

Многие соединения могут существовать также в двух или более кристаллических структурах. Такое явление называется *полиморфизмом*. В качестве примера полиморфизма можно указать существование SiO_2 в виде гексагонального кварца, ромбического тридимита и кубического кристобалита. Полиморфные модификации существуют и у большинства простых веществ. В этом случае они называются аллотропными (по форме) модификациями. В качестве примера можно назвать аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерен. Карбин был открыт в 1968 г., а фуллерен предсказан в 1978 г. (СССР) и открыт экспериментально в 1985 г. (США).

4.2. Классификация кристаллов по типу связи

Для физической химии твердого тела наибольшее значение имеют транспортные свойства, связанные с явлениями переноса вещества и электричества и определяющими подвижность частиц во внешних полях — химическом, электрическом, тепловом и др. Такие свойства в значительной мере общи для кристаллических и аморфных тел и определяются главным образом характером химической связи, который, в свою очередь, непосредственно связан со строением электронных оболочек атомов, образующих твердое тело. Поэтому тип химической связи обычно кладут в основу физико-химической классификации твердых тел.

По типу связи между частицами, образующими кристалл (атомы, молекулы, ионы), различают:

ионные кристаллы (NaCl, LiF);

кристаллы с ковалентной связью (C, Si, Ge, SiC);

молекулярные кристаллы с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (Ar, CH₄);

кристаллы с водородной связью (H₂O, HF);

металлы (Na, Ca, Cu).

Хотя деление твердых тел по характеру химической связи весьма условно, тем более что зачастую в одном и том же веществе проявляются связи разных типов, учет характера химической связи позволяет в самом первом приближении разбить всё многообразие твердых тел на два больших класса, резко различающиеся по транспортным свойствам: твердые тела с металлической связью, осуществляемой свободными электронами, и неметаллические твердые тела, валентные электроны которых локализованы.

Ионный кристалл AX образован ионами A^+ и X^- , которые удерживаются вместе электростатическими (кулоновскими) силами. В случае идеальной ионной связи валентный электрон переходит от одного атома к другому (в кристалле NaCl, например, электрон с 3s-уровня натрия переходит на 3p-уровень хлора). Электронные оболочки образующихся ионов заполнены. Заметим, однако, что в действительности полного перехода электрона от одной частицы к другой не происходит, электронные оболочки частиц в ионных кристаллах всё же несколько перекрываются, что означает частично ковалентный характер связи. Определяющими являются всё же электростатические взаимодействия, благодаря которым ионные кристаллы обладают высокой энергией связи, прочностью, высокой температурой плавления.

Кристаллические решетки таких соединений преимущественно кубические. Например, в галогенидах щелочных металлов соединения NaCl и CsCl имеют кубическую гранецентрированную и простую кубическую структуру. Структура хлорида натрия показана на рис. 3.15.

Наилучшее расположение ионов в структуре (т. е. расположение с самой низкой энергией) — это такое, которое обеспечивает максимальное число контактов между противоположно заряженными ионами и препятствует отталкиванию ионов с одинаковыми зарядами. Многие структуры представляют собой плотные упаковки анионов, в октаэдрических пустотах которых расположены меньшие по размеру катионы. Хлорид натрия имеет гранецентрированную кубическую плотную упаковку хлорид-ионов (радиус 0,181 нм), раздвинутую для того, чтобы ионы натрия (радиус 0,098 нм) могли поместиться в октаэдрических пустотах (рис. 3.15, а). Для того чтобы структура решетки была видна более отчетливо, на рис. 3.15, б изображены только центры ионов. Каждый хлорид-ион окружен шестью

ионами натрия: координационное число хлора равно 6 (подрешетка хлора). Аналогично, каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами: координационное число натрия равно 6 (подрешетка натрия). Структуре соответствует координация 6:6.

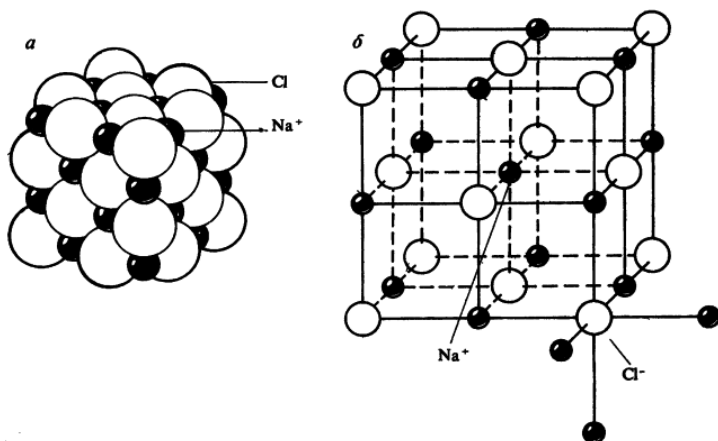


Рис. 3.15. Структура хлорида натрия:

a — расположение ионов; *б* — элементарная ячейка.

Каждый ион (Na^+ или Cl^-) окружен шестью ионами (Cl^- или Na^+)

Структура хлорида цезия иная (рис. 3.16, *a*).

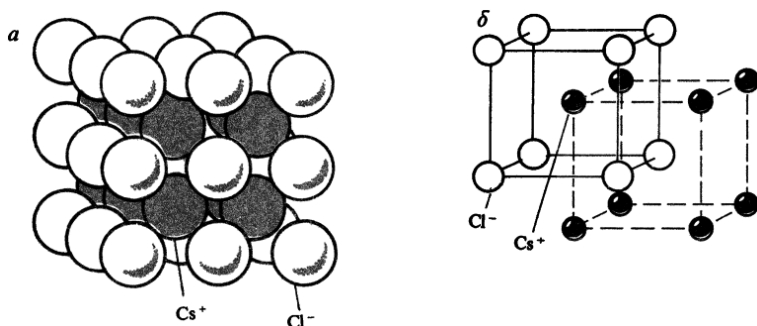


Рис. 3.16. Структура хлорида цезия:

a — расположение ионов; *б* — элементарная ячейка.

Каждый ион (Cs^+ или Cl^-) окружен восемью ионами (Cl^- или Cs^+)

Так как ион цезия (радиус 0,168 нм) больше иона натрия, его может окружать большее число ионов хлора. В этой структуре реализуется ко-

ординация 8:8. И ионы цезия, и ионы хлора образуют простые кубические решетки, которые как бы вдвинуты одна в другую (рис. 3.16, б), так что в центре каждого куба из хлорид-ионов находится ион цезия, и наоборот. Тип структуры зависит от отношения радиусов r_C/r_A , где r_C и r_A — радиусы катиона и аниона.

Предельное отношение радиусов, необходимое для того, чтобы координационное число было равно 6, составляет 0,414. Если отношение радиусов меньше, чем 0,414, то бинарное соединение A^+X^- будет иметь структуру с координационным числом, меньшим 6. Аналогичный расчет показывает, что если отношение радиусов больше, чем 0,732, то образуется структура с координационным числом 8. Ниже приведены примеры:

r_C/r_A	n	Примеры
0,225–0,414	4	ZnS
0,414–0,732	6	Галогениды щелочных металлов, исключая приведенные ниже галогениды цезия
0,732	8	CsCl, CsBr, CsI

Тип образующейся структуры зависит также от стехиометрического соотношения между числом катионов и анионов. В хлориде кальция хлорид-ионы образуют гранецентрированную плотно упакованную кубическую решетку, в которой ионы кальция занимают каждую вторую октаэдрическую пустоту, что и приводит к формуле соединения CaCl_2 .

Структура хлорида кадмия (рис. 3.17) также основана на гранецентрированной плотно упакованной кубической решетке из ионов хлора. Ионы кадмия занимают половину октаэдрических пустот, однако образующаяся структура отличается от структуры хлорида кальция.

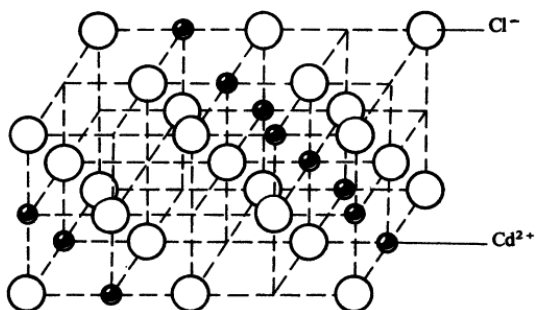


Рис. 3.17. Структура CdCl_2

Обратите внимание, каким образом соприкасаются между собой слои анионов (ср. со структурой NaCl , рис. 3.15, б)

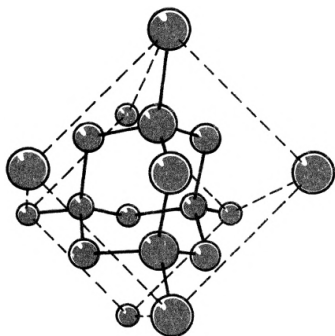


Рис. 3.18. Структура алмаза: каждый атом углерода окружен четырьмя атомами; координационное число равно 4

Для кристаллов с ковалентной связью характерно значительное перекрывание электронных оболочек атомов. В алмазе, например, четыре внешних электрона атома углерода обобществлены четырьмя соседними атомами (рис. 3.18). 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 $1,54 \cdot 10^{-8}$ см). Кристалл является прочным, плавится при высоких температурах. Ковалентные кристаллы образованы элементами, промежуточными между металлами и неметаллами.

Графит — другая аллотропная форма углерода имеет слоистую структуру. Слоистые структуры характеризуются ковалентными связями внутри каждого слоя и слабыми ван-дер-ваальсовыми силами между слоями. Образуется плоская сетка из шестиугольников, в которых длина связи $l_{\text{C-C}} = 0,142$ нм. Расстояние между слоями l равно 0,335 нм. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения между слоями слабы, и это позволяет одному слою связанных атомов скользить иначе. Такая структура (рис. 3.19) объясняет свойства графита. Он может быть смазочным материалом. Негибридные p -электроны образуют делокализованное электронное облако, напоминающее электронное облако в металлах. В этом причина электропроводности графита и его блеска.

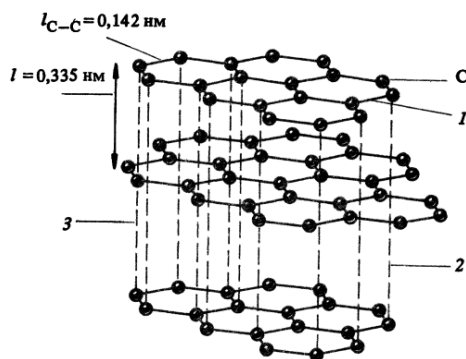


Рис. 3.19. Структура графита:
1 — сильная связь С—С; 2 — слабое притяжение между слоями;
3 — область делокализованных электронов

Карбид кремния $(\text{SiC})_n$ и нитрид бора $(\text{BN})_n$ — примеры других твердых тел со структурой алмаза. Формульная единица BN изоэлектронна с формульной единицей CC. Оксид кремния (IV) SiO_2 , *кремнезём*, также образует трехмерные структуры. Связи Si–O создают тетраэдрическое окружение каждого атома кремния, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния (рис. 3.20). Такая структура встречается в кварце и других кристаллических формах кремнезёма. Кварц остается твердым вплоть до 1 700 °С.

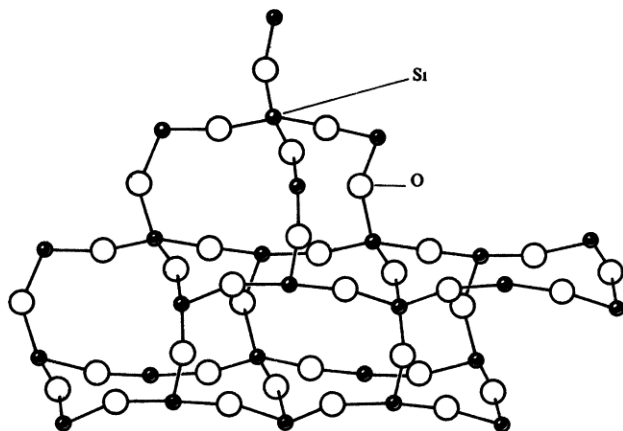


Рис. 3.20. Структура оксида кремния (IV), в которой атом Si связан с четырьмя атомами O, а атом O связан с двумя атомами Si

Различная природа ионной и ковалентной связей должна проявляться в разных характерах распределения плотности электронов в кристаллах. Действительно, в ионном кристалле каждый электрон локализован на одном определенном ионе, поэтому плотность электронов в промежутках между ионами должна быть равна нулю. В валентных же кристаллах плотность электронов в промежутках между атомами должна быть сравнительно большая. Однако, как показывают исследования электронной плотности, такого резкого различия в реальных кристаллах не наблюдается; даже в галогенидах щелочных металлов, обладающих наиболее ярко выраженными свойствами ионных кристаллов, плотность электронов в промежутках между ионами заметно отличается от нуля. Это означает, что в природе вообще не существует кристаллов с идеально ионной связью. В реальных ионных кристаллах валентные электроны, в основном тяготея к соответствующему аниону, тем не менее в течение заметной доли времени находятся в непосредственной близости к соседнему катиону, осуществляя тем самым ковалентный характер некоторой доли сил связи

между ионами. Очевидно, что доля ковалентной связи тем более, чем в большей степени металл и неметалл проявляют промежуточные аморфные свойства. В то же время идеально ковалентная связь обнаруживается лишь в кристаллах простых веществ, состоящих из тождественных атомов (алмаз); в химических соединениях, атомы которых хоть сколько-нибудь различаются электроотрицательностью, валентные электронные облака смещаются в направлении от менее электроотрицательных атомов к более электроотрицательным, придавая тем самым химической связи чисто ионный характер.

Молекулярные кристаллы. К этому классу относятся затвердевшие благородные газы, а также твердые тела, образованные насыщенными молекулами, в частности, органических веществ. Связь в молекулярных кристаллах обусловлена так называемыми ван-дер-ваальсовыми силами (см. гл. 2, п. 2.7.1). Природу этих сил проще всего понять, рассматривая атом в модели Бора. Совокупность положительного ядра и отрицательных электронов в каждый момент времени можно рассматривать как электрический диполь, непрерывно изменяющий свою ориентацию в результате движения электронов вокруг ядра. Такой диполь в каждый момент времени индуцирует диполи на окружающих атомах, в результате чего между ними возникают электрические силы притяжения; несмотря на непрерывное изменение ориентации диполей, среднее по времени значение этих сил оказывается отличным от нуля.

Так как ван-дер-ваальсовы взаимодействия много слабее кулоновских и ковалентных, молекулярные кристаллы имеют заметно более низкие энергии связи и температуры плавления. Для них характерна плотнейшая упаковка частиц.

На рис. 3.21 показана плотно упакованная кубическая решетка атомов в твердом аргоне (*а*) и структура кристаллов йода, существующая в виде молекулярных кристаллов вплоть до 30 °С. Ковалентная связь объединяет атомы в пары — молекулы I_2 , между которыми действуют гораздо более слабые ван-дер-ваальсовы силы. Молекулы располагаются упорядоченным образом, и йод образует блестящие кристаллы с правильными гранями. При нагревании твердого йода ван-дер-ваальсовы силы ослабевают настолько, что молекулы отходят друг от друга. Пары йода, имеющие фиолетовый цвет, состоят из отдельных молекул I_2 . Хлор и бром образуют подобные структуры при более низких температурах.

Твердый диоксид углерода хорошо известен как сухой лед. Он сублимируется (т. е. возгоняется без плавления) при температурах выше –78 °С, поглощая для этого теплоту из окружающей среды. Это свойство позволяет широко использовать твердый диоксид углерода в качестве охлаждающего средства в пищевой промышленности и лабораторной практике. Кристаллы диоксида углерода имеют гранецентрированную кубическую структуру, похожую на структуру йода (рис. 3.21, *б*).

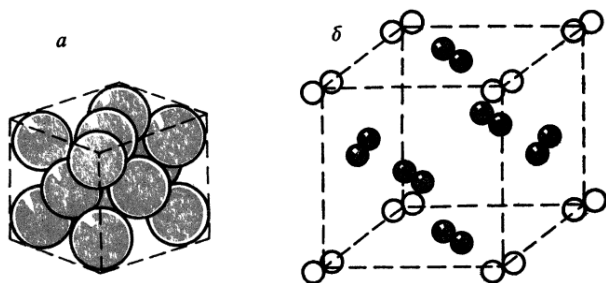


Рис. 3.21. Гранецентрированные плотно упакованные кубические решетки кристаллических аргона (*a*) и йода (*б*)

Особенности систем с *водородными* связями были отмечены при общем рассмотрении межмолекулярных взаимодействий. Типичный пример кристалла такого типа — лед, тетраэдрическая структура которого определена способностью молекулы воды образовывать четыре водородные связи с соседними молекулами. Водородные связи, как и ковалентные, вследствие своего направленного характера могут приводить к образованию *ажурных* структур, тогда как для кристаллов других типов характерна более плотная (часто, как и в случае кристаллов с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, плотнейшая) упаковка.

Металлы. Общая черта рассмотренных выше четырех типов связи — локализация валентных электронов, их принадлежность определенным атомам (одному или группе). Это позволяет объединить вещества с такими связями в общее понятие *неметаллов*. Иной характер обнаруживает *металлическая* связь, которая осуществляется нелокализованными электронами. Металл можно представить как совокупность положительных ионов в узлах решетки и обобществленных валентных электронов, свободно движущихся по всему объему кристалла (*электронный газ*).

Наличие свободных электронов в большом количестве ($\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$) обуславливает хорошую электро- и теплопроводность металлов, их непрозрачность, блеск, ковкость. Металлические свойства проявляют элементы, легко отдающие электроны — в частности, элементы первых двух групп периодической системы. С увеличением числа валентных электронов межатомные взаимодействия приобретают ковалентный характер. Кристаллическая структура металлов часто является плотноупакованной, с координационным числом 12 (гранецентрированная кубическая решетка для Cu, Ag, Pb, гексагональная — для Zn и Mg). Некоторые металлы (щелочноземельные, вольфрам) кристаллизуются в объемноцентрированной кубической структуре (рис. 3.22).

Основной характеристикой прочности связи различных кристаллов является энергия кристаллической решетки.

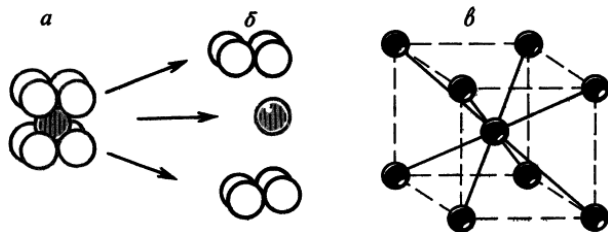


Рис. 3.22. Объемноцентрированная кубическая решетка (а), та же структура в «разобранном виде» (б) и элементарная ячейка с изображенными связями (в)

Ниже приводимые данные показывают, что значения $E_{\text{э.кр}}$ для кристаллов могут сильно различаться в зависимости от типа связи:

Тип кристалла, пример	$E_{\text{э.кр}}$, кДж/моль
Ионный (NaCl, LiBr)	774; 809
Ковалентный (C [алмаз], SiC)	711; 1 180
Металлический (Na, Ni)	109; 423
Молекулярный ван-дер-ваальсовый (Ar, CH ₄)	7,5; 10
С водородными связями	50; 29

Энергию решетки кристаллов разного типа, за исключением ионных, определяют экспериментально по *теплоте возгонки* (сублимации), т. е. по величине $\Delta H = Q_p$ процесса: $[A] \rightarrow (A)$, где квадратные скобки относятся к кристаллу, круглые — к газу.

Энергия решетки ионного кристалла при $T = 0$ К может быть определена экспериментально с помощью цикла Борна — Габера (см. гл. 2).

Кристаллы со смешанными связями. Как уже упоминалось, тот или иной вид химической связи или взаимодействия в чистом виде в кристаллах встречается редко. Обычно между частицами существуют сложные взаимодействия, которые можно описать наложением двух или более видов связи друг на друга.

В некоторых молекулярных кристаллах (например, H₂O, H₂O₂, HF) наряду с ван-дер-ваальсовыми силами возникают водородные связи, которые значительно упрочняют кристалл.

Ионная связь в чистом виде практически не существует, так как между частицами в ионных кристаллах также действует ковалентная связь, поэтому можно говорить лишь о той или иной степени ионности, которая возрастает с увеличением разности электроотрицательности частиц в кристаллах.

У *d*- и *f*-металлов наряду с нелокализованной металлической связью могут действовать также локализованные ковалентные связи между соседними атомами, имеющими неспаренные *d*- и *f*-электроны. В этом слу-

чае возрастает энергия кристаллов, температура плавления и прочность металлов (табл. 3.6).

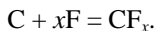
Таблица 3.6

Характеристики некоторых веществ

Вещество	Вид кристалла	Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	Температура плавления, °С	Электрическая проводимость при 298 К, См·м ⁻¹
CH ₄	Молекулярный	10,0	-182	—
HCl	Молекулярный	21,3	-112	—
H ₂ O	Молекулярный	50,2	0	—
C (алмаз)	Атомно-ковалентный	715	3 500	1·10 ⁻¹³
Ge	Атомно-ковалентный	369	938	1–2
NaCl	Ионный	775	801	1·10 ⁻¹⁵
Na	Металлический	108,3	98	2,4·10 ⁷
Al	Металлический	310	660	3,8·10 ⁷
Zn	Металлический	131	420	1,7·10 ⁷
Mo	Металлический	651	2 620	1,3·10 ⁷

Как уже говорилось, у кристалла графита существуют одновременно два типа связи: ковалентный и ван-дер-ваальсовый. Из-за большого расстояния между плоскостями (см. рис. 3.19) и низкой энергии связи между плоскостями графита могут внедряться атомы других элементов, например, фтор или щелочные металлы, ионы или молекулы (Cl, FeCl₃). В результате получаются соединения графита, например, C₆Li, C₈K, CF_x, C_xICl_y.

Такие соединения называются *интеркалятами*, или *слоистыми соединениями*. Процесс вхождения в решетку молекул, атомов, молекул или ионов называется *интеркализацией*.



При включении атомов, ионов или молекул в графит изменяются межплоскостные расстояния кристалла графита и его свойства. Электрическая проводимость некоторых интеркалятов графита приближается к проводимости металлов, а иногда и превосходит ее.

Слоистые соединения являются разновидностью особого класса соединений, называемых *клатратами*, или *соединениями включения*, которые образованы включением молекул («гостей») в полости кристаллического каркаса, состоящего из частиц другого вида («хозяев»). Кроме слоистых соединений (интеркалятов), к клатратам относятся газовые гидраты, клатраты мочевины и др.

В газовых гидратах в полостях кристаллов льда могут находиться молекулы, размеры которых лежат в пределах 0,38–0,92 нм (N₂, O₂, C₂H₄, CO₂, Cl₂, Ar, Xe, H₂S, CH₄, Br₂ и др.).

4.3. Электронная структура твердых тел

4.3.1. Электрическая проводимость

Электрическая проводимость (электропроводность) твердых тел осуществляется путем миграции на большие расстояния электронов или ионов. Обычно доминирует электропроводность, обеспечиваемая лишь одним из этих типов носителей заряда, однако в некоторых неорганических материалах и электронная и ионная проводимость проявляются одновременно.

Твердофазные материалы принято характеризовать *удельной электропроводностью* σ , которая представляет собой электропроводность кристалла или таблетки с единичной площадью поперечного сечения и единичной длиной. Удельную электропроводность обычно выражают в следующих единицах: Ом⁻¹·см⁻¹, Ом⁻¹·м⁻¹, См·м⁻¹, См (сименс) = 1 Ом⁻¹.

Удельная электропроводность любого материала (в том числе жидкости) независимо от природы носителя заряда определяется уравнением

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i, \quad (3.54)$$

где n_i — число носителей заряда сорта i ; e_i и μ_i — их заряд и подвижность соответственно. Для электронов и однозарядных ионов $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (заряд электрона).

В табл. 3.7 приведены типичные величины удельной электропроводности проводников различных классов.

Таблица 3.7

Типичные величины электропроводности

Тип проводимости	Материалы	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
Ионная	Ионные кристаллы	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Твердые электролиты	$10^{-3} - 10^1$
	Сильные (жидкие) электролиты	$10^{-3} - 10^1$
Электронная	Металлы	$10^1 - 10^5$
	Полупроводники	$10^{-5} - 10^2$
	Изоляторы	$< 10^{-12}$

Обычно электрическая проводимость зависит от температуры и для всех материалов, за исключением металлов, возрастает с повышением температуры. Проводимость металлов максимальна при низких температурах, а некоторые металлы при температурах, близких к абсолютному нулю, обладают сверхпроводимостью.

В обычных условиях в большинстве твердых тел с ионной и ковалентной связью, например оксидах и галогенидах, миграция ионов незначительна. Атомы обычно располагаются в определенных узлах решетки и передвижение их возможно только с участием дефектов кристалла. Лишь при высоких температурах, когда концентрация дефектов достаточно велика и атомы обладают значительной тепловой энергией, проводимость становится заметной. Так, проводимость NaCl при $\sim 800^\circ\text{C}$, т. е. чуть ниже точки плавления, составляет $\sim 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$, тогда как при комнатной температуре химически чистый NaCl — изолятор.

Существует, однако, группа твердых тел, так называемые *твердые электролиты, ионные проводники и суперионные проводники*, в которых ионы одной из подрешеток могут двигаться достаточно быстро. Ионная проводимость таких материалов часто обусловлена особенностями их кристаллической структуры, а именно наличием туннелей или слоев. Величины проводимости этих материалов сравнимы с аналогичными характеристиками сильных жидких электролитов.

В зависимости от электропроводности твердого тела все электропроводящие вещества достаточно давно делили на металлы, полупроводники и диэлектрики.

На первый взгляд кажется, что главное различие между металлами, полупроводниками и диэлектриками состоит в величине проводимости. Металлы обладают высокой электропроводностью ($\sigma \approx 10^4\text{--}10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), диэлектрики — низкой проводимостью или практически полным ее отсутствием ($\sigma \leq 10^{-15} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), полупроводники занимают промежуточное положение ($\sigma \approx 10^{-5}\text{--}10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) (см. табл. 3.7). Приведенные граничные значения проводимости весьма условны.

Однако существует и принципиальное различие механизмов проводимости в металлах, с одной стороны, и в полупроводниках и диэлектриках — с другой. Суть различия состоит в том, что проводимость большинства полупроводников и диэлектриков быстро возрастает с ростом температуры, в то время как электропроводность металлов в этих условиях хотя и слабо, но постоянно уменьшается. В соответствии с уравнением (3.54) электропроводность σ связана с концентрацией n , зарядом e и подвижностью μ носителей заряда. Поэтому температурная зависимость проводимости различных материалов определяется температурными зависимостями: n , e и μ . Для всех электронных проводников заряд e постоянен и не зависит от температуры. В большинстве материалов величина подвижности обычно слабо уменьшается с ростом температуры из-за увеличения

интенсивности столкновений между движущимися электронами и фононами, т. е. из-за рассеяния электронов на колебаниях кристаллической решетки. Поэтому различное поведение металлов, полупроводников и диэлектриков связано в основном с концентрацией носителей заряда n и ее температурной зависимостью:

1) в металлах концентрация носителей заряда n велика и неизменна при изменении температуры. Единственной переменной величиной, входящей в уравнение для σ , является μ . А поскольку μ слабо уменьшается с температурой, то также уменьшается и σ в этих условиях;

2) в полупроводниках и диэлектриках n обычно экспоненциально растет с температурой. Этот стремительный рост n вносит более существенный вклад в изменение проводимости σ , чем уменьшение μ . Следовательно, σ быстро увеличивается с повышением температуры. В этом смысле диэлектрики можно рассматривать как некоторый предельный случай, так как при обычных температурах величина n в этих веществах крайне мала. При высоких температурах проводимость отдельных диэлектриков достигает полупроводникового уровня из-за роста n . Наблюдается и обратное — при низких температурах некоторые полупроводники становятся диэлектриками.

Полупроводниковые материалы можно разделить на две группы. Возможна следующая классификация полупроводников.

1. *Элементарные полупроводники.* Это, например, такие полупроводники, как кремний и германий, которые можно назвать классическими. Элементы Si и Ge находятся в IV группе периодической системы. С ростом атомного номера элементов IV группы происходит переход от изоляторов (алмаз) к полупроводникам (Si, Ge, серое олово) и далее к металлам (белое олово, Pb). За исключением белого олова и свинца, все эти вещества имеют структуру алмаза, в которой каждый атом находится в тетрагональном окружении других атомов. Тетраэдры сочленяются друг с другом общими вершинами и образуют жесткий трехмерный каркас кубической симметрии. По-видимому, структура алмаза особенно выгодна для проявления полупроводниковых свойств.

2. *Полупроводниковые соединения*, например многие неорганические и некоторые органические соединения. Хорошо известны неорганические полупроводники типа $A^{III}B^V$. В состав этих соединений входят элементы III и V групп периодической системы в молярном отношении 1:1. Некоторые из этих веществ изоэлектронны с находящимся между ними элементом IV группы. Например, GaAs и InSb изоэлектронны соответственно с германием и оловом. Другие соединения, имеющие электронную концентрацию, отличную от концентрации элементов IV группы, например GaP, также являются полупроводниками. Большинство соединений $A^{III}B^V$ имеют структуру цинковой обманки, которая родственна структуре алмаза.

Известны и другие классы соединений — оксиды, сульфиды и т. п., имеющие различные кристаллические структуры, которые также являются полупроводниками. Некоторые из них будут рассмотрены позже.

4.3.2. Зонная теория

Электронную структуру металлов, полупроводников и многих других твердых тел можно описать в рамках зонной теории. В металлах, например в алюминии, внутренние электроны ($1s$, $2s$ и $2p$) локализованы на дискретных атомных орбиталях отдельных атомов алюминия. В то же время образующие валентную оболочку $3s$ - и $3p$ -электроны занимают энергетические уровни, которые делокализованы по всей кристаллической решетке металла. Эти уровни подобны гигантским молекулярным орбиталям, на каждой из которых находятся по два электрона. Практически в каждом твердом веществе должно существовать огромное количество таких уровней энергии, которые очень близки друг к другу. Так, в кристалле алюминия, содержащем N атомов, каждый из которых имеет одну $3s$ -орбиталь, образуется зона, включающая N энергетически эквивалентных уровней. Такая зона называется $3s$ -валентной зоной. Аналогично $3p$ -орбитали атомов алюминия образуют при делокализации $3p$ -зону энергетических уровней.

Аналогичным способом можно представить образование зонной структуры других материалов. Тогда металлы, полупроводники и диэлектрики различаются

- 1) по зонной структуре;
- 2) степенью заполнения валентных зон;
- 3) шириной энергетической запрещенной зоны, расположенной между полностью заполненной и пустой зонами.

Основные положения зонной теории построены на данных рентгеноспектральных исследований и двух независимых теоретических подходах. Согласно «химическому подходу», зонная теория сводится к распространению теории молекулярных орбиталей в том виде, в каком она обычно применяется для описания небольших молекул конечных размеров, на случай бесконечных трехмерных структур. В рамках теории молекулярных орбиталей двухатомных молекул рассматривается перекрывание электронных орбиталей двух атомов, приводящее к образованию двух молекулярных орбиталей, которые делокализованы в пространстве между обоими атомами. Одна из молекулярных орбиталей — связывающая — характеризуется более низким уровнем энергии, чем уровни атомных орбиталей. Энергия другой орбитали — разрыхляющей — выше энергии атомных орбиталей (рис. 3.23).



Рис. 3.23. Молекулярные орбитали в двухатомной молекуле

Распространение такого подхода на молекулы, состоящие из большего числа атомов, ведет к увеличению количества молекулярных орбиталей. Из каждой атомной орбитали, входящей в систему, возникает одна молекулярная орбиталь. Поскольку число молекулярных орбиталей возрастает, энергетическое различие между соседними молекулярными орбиталями должно уменьшаться (рис. 3.24). Энергетический «зазор» между связывающей и разрыхляющей орбиталями также *уменьшается до тех пор*, пока не достигается состояние, *когда образуется «континуум»* энергетических уровней.

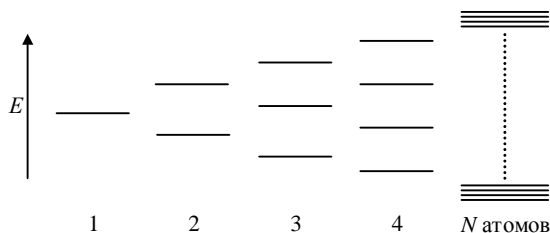


Рис. 3.24. Расщепление энергетических уровней, согласно теории молекулярных орбиталей

Таким образом, запрет Паули (гл. 1) выполняется в твердом теле за счет того, что при взаимодействии атомов друг с другом энергетические уровни, бывшие одинаковыми у разделенных атомов, начинают смещаться на величину тем большую, чем сильнее взаимодействие атомов, т. е. чем теснее они сближены. В результате из N одинаковых уровней у далеко разделенных атомов в твердом теле возникает энергетическая зона, состоящая из N близкорасположенных, но тем не менее различных уровней.

Металлы. Металлы можно рассматривать как бесконечно большие «молекулы», в которых существует огромное число энергетических уровней или «молекулярных» орбиталей. В одном моле металла число таких уровней $\sim 6 \cdot 10^{23}$. В этих условиях не имеет смысла рассматривать каждый из энергетических уровней как молекулярную орбиталь, так как

каждый из них делокализован в пространстве всех атомов кристаллической решетки металла. Поэтому обычно говорят об энергетических уровнях или энергетических состояниях.

На рис. 3.25 приведена схема зонной структуры металлического натрия, рассчитанная согласно теории «плотной химической связи».

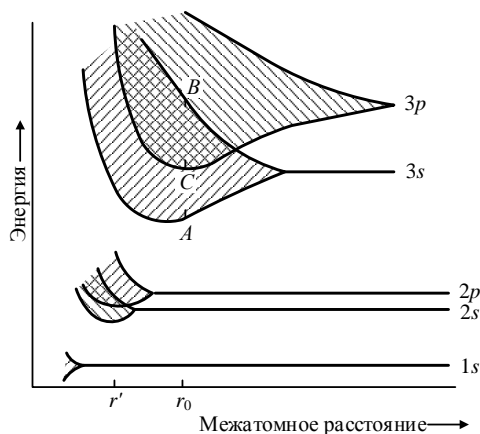


Рис. 3.25. Влияние величины межатомного расстояния на положение энергетических уровней и энергетических зон в натрии (рассчитано в рамках теории «плотной химической связи»)

Видно, что ширина каждой отдельной энергетической зоны зависит от расстояния между атомами и, следовательно, от степени перекрыwania орбиталей соседних атомов. Как показал расчет, при межатомном расстоянии r_0 (экспериментально найденное значение расстояния между атомами Na в кристаллической решетке металла) 3s- и 3p-орбитали соседних атомов существенно перекрываются, образуя широкие 3s- и 3p-зоны (заштрихованные области на рис. 3.25). Верхние уровни 3s-зоны характеризуются той же энергией, что и нижние уровни 3p-зоны. Следовательно, между 3s- и 3p-зонами не имеется энергетической щели. Перекрытие энергетических полос является важным моментом при объяснении металлических свойств некоторых других элементов, например таких, как щелочноземельные металлы (см. ниже).

При межатомном расстоянии r_0 1s-, 2s- и 2p-орбитали соседних атомов натрия не перекрываются друг с другом. Следовательно, в таких условиях не происходит образования зон, а сохраняются дискретные атомные орбитали, связанные с каждым отдельным атомом. На рис. 3.25 эти атомные орбитали изображены в виде тонких линий. Если бы было возможно сблизить атомы до расстояния $r' < r_0$, например путем воздействия

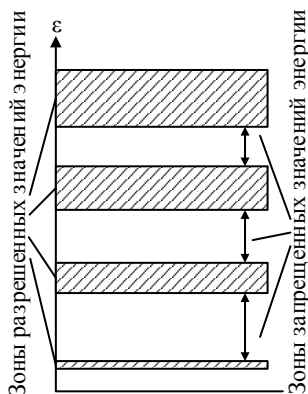


Рис. 3.26. Схема энергетических зон твердого тела

высоких давлений, то $2s$ - и $2p$ -орбитали перекрылись бы с образованием энергетических зон (заштрихованные области). Однако $1s$ -уровни и при r' остались бы дискретными. Предполагается, что аналогичные эффекты могут наблюдаться при высоких давлениях и в других простых веществах. Например, расчетным путем показано, что при давлениях 10^6 атм может существовать металлический водород.

На рис. 3.26 показана общая схема энергетических зон твердого тела. Зоны, образованные разрешенными уровнями, называются *разрешенными*, а зоны, лежащие между ними и соответствующие запрещенным значениям энергии, — *запрещенными* зонами.

Зона, полностью заполненная электронами, называется *валентной*. Зона, свободная от электронов и находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется *зоной проводимости*. Валентная зона и зона проводимости могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг с другом. Если зоны не перекрываются, то между ними существует запрещенная зона с шириной ΔE . Ширину запрещенной зоны

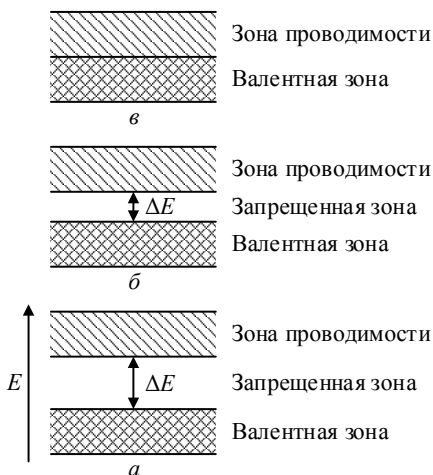


Рис. 3.27. Зонная структура диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в)

определяет тип кристалла металла, полупроводника или диэлектрика. Рисунок 3.27 схематически иллюстрирует различные энергетические уровни валентной и зоны проводимости для разных типов электронного строения твердых тел. Очевидно, что в металлах зона проводимости и валентная зона перекрываются, как это следует из рис. 3.25 для натрия.

При перемещении электрона от одного атома к другому он должен изменить свою энергию на величину разности энергий соответствующих уровней. Ширина как разрешенных, так и запрещенных зон бывает обычно порядка одного или нескольких электрон-вольт; так как в образце твердого тела с объемом 1 см^3 содержится

порядка 10^{22} атомов, то, следовательно, расстояние между соседними уровнями в одной и той же зоне составляет $\approx 10^{22}$ эВ. Энергия же, которую электрон набирает на расстоянии свободного пробега при движении в электрическом поле, бывает обычно $\sim 10^{-8} - 10^{-4}$ эВ; средняя энергия тепловых колебаний атомов, равная $3kT$, при комнатной температуре составляет около 0,08 эВ. Эти цифры показывают, что как энергии внешнего электрического поля, так и энергии тепловых колебаний атомов более чем достаточно для перевода электрона с одного энергетического уровня на другой в пределах одной и той же зоны (но не из одной зоны в другую).

Однако чтобы движение электронов по кристаллу действительно происходило, необходимо, чтобы хотя бы в одной зоне имелись одновременно уровни, заполненные электронами, и пустые уровни, т. е. чтобы хотя бы одна из разрешенных зон была заполнена частично. Типичным примером веществ с частично заполненной зоной являются щелочные металлы. Так, в атоме натрия целиком заполнена первая квантовая оболочка $1s$, вторая оболочка $2s$ и третья $2p$, содержащие 2; 2 и 6 электронов соответственно. Внешний, одиннадцатый валентный электрон находится на уровне $3s$, который может вместить два электрона с противоположными спинами. Таким образом, уровень $3s$ в атоме натрия заполнен только наполовину. При образовании твердого тела возникающая из этих уровней зона $3s$, соответствующая валентным электронам, также оказывается заполненной ровно наполовину, и валентные электроны коллективизируются, свободно перемещаясь по кристаллу.

Несколько сложнее дело обстоит с щелочноземельными элементами, занимающими место во второй группе периодической системы. Эти элементы имеют на s -уровне по два электрона и, казалось бы, в твердом состоянии должны иметь целиком заполненные s -зоны и пустые зоны более высоких энергий, исключающие перемещение электронов. На самом деле они обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Объяснение этого кроется в следующем. Уровни s и p лежат довольно близко друг от друга, так что при образовании твердого тела зоны s и p перекрываются между собой. Это можно видеть на рис. 3.25 (зоны $3s$ и $3p$). Таким образом, объединенная s - p -зона в щелочноземельных металлах, содержащая по два электрона на каждый атом, также оказывается заполненной частично, что и обеспечивает металлические свойства этих элементов.

4.3.3. Неметаллические твердые тела

В кристаллах с неметаллическими типами химической связи в их основном состоянии внешние, валентные электроны целиком заполняют соответствующую зону. Поэтому, в отличие от металлов, в этих веществах валентные электроны локализованы на соответствующих атомах и не

могут перемещаться по кристаллу. К неметаллическим твердым телам относятся диэлектрики (изоляторы) и полупроводники. Зонная структура полупроводников аналогична зонной структуре диэлектриков, и лишь ширина запрещенной зоны не так велика. Обычно она составляет 0,5–3,0 эВ, т. е. заметно меньше, чем у диэлектриков. По крайней мере, некоторая часть электронов обладает достаточным запасом тепловой энергии, чтобы перейти в пустую зону (зону проводимости).

Простейшим типом неметаллической химической связи обладают ионные кристаллы, являющиеся соединениями электроположительных элементов (металлов) с электроотрицательными элементами (неметаллами).

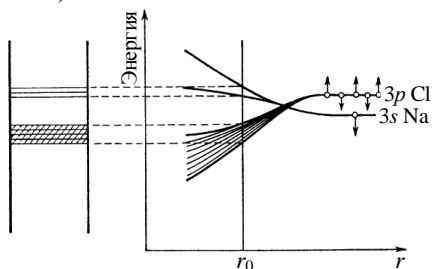


Рис. 3.28. Схема верхних энергетических зон в кристалле NaCl

нов вместо шести возможных, так что 3s-электрон, перешедший от атома натрия, заполняет эту оболочку до конца. Таким образом, в NaCl не содержится ни одной частично заполненной зоны (рис. 3.28). Разность энергий между последней заполненной зоной, соответствующей валентным 3p-электронам хлора (валентной зоной), и первой пустой зоной (зоной проводимости) в NaCl составляет около 8 эВ и слишком велика для того, чтобы электроны из валентной зоны могли перейти в зону проводимости в результате теплового возбуждения. Поэтому при обычных условиях электроны в NaCl локализованы на соответствующих ионах, а кристалл является хорошим диэлектриком.

Локализованный характер распределения электронной плотности широко распространен и в кристаллах, содержащих ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками, например в соединениях переходных элементов. На первый взгляд такие кристаллы должны обладать металлическими свойствами. Однако они обычно не наблюдаются. Это связано с тем, что электронные уровни частично заполненных оболочек расщепляются в электрическом поле окружающих анионов на ряд подуровней, образующих в кристалле неперекрывающиеся подзоны, причем каждая подзона в обычных условиях заполнена целиком.

Особенности энергетического спектра электронов в ионных кристаллах удобно проследить на наиболее типичном примере — кристалле NaCl. При образовании этого соединения валентный 3s-электрон атома натрия переходит к атому хлора, а оставшиеся внутренние электроны с более низкой энергией полностью заполняют свои оболочки. На внешней 3p-оболочке атома хлора содержится только пять электро-

Описанное строение электронных оболочек в ионных кристаллах позволяет успешно использовать классическую упрощенную модель, согласно которой образующие кристалл ионы представляются заряженными твердыми шариками, причем заряд ионов полагается равным валентности соответствующего элемента.

Алмаз — превосходный диэлектрик с шириной запрещенной зоны, равной ≈ 6 эВ. Диэлектриками являются и другие вещества с атомной кристаллической структурой.

В табл. 3.8 приведены значения ширины запрещенной зоны некоторых неметаллических твердых тел.

Таблица 3.8

Ширина запрещенной зоны в неметаллических твердых телах при комнатной температуре, эВ

Кристалл	ΔE	Кристалл	ΔE	Кристалл	ΔE
B	1,50	InP	1,25	CuBr	2,90
Графит	< 0,1	InAs	0,33	AgCl	3,00
Алмаз	5,30	InSb	0,18	AgBr	2,50
Si	1,12	ZnS	3,70	AgI	2,00
Ge	0,75	ZnSe	2,80	RbAg ₄ I ₅	3,00
α -Sn	0,08	ZnTe	2,20	Ag ₃ S	0,90
P	0,33	CdS	2,42	Ag ₂ Te	0,17
Te	0,35	CdSe	1,74	CaO	7,70
AlAs	2,20	CdTe	1,45	α -Al ₂ O ₃	8,00
AlSb	1,60	PdS	0,30	β -Al ₂ O ₃	6,00
GaP	2,25	PdSe	0,27	ZnO	3,20
GaAs	1,40	PdTe	0,30	ZrO ₂ +CaO	5,00
GaSb	0,78	NaCl	8,00		

4.3.4. Полупроводники

Электрический ток в чистых полупроводниках может переноситься двумя разными типами носителей заряда (рис. 3.29). Любой электрон, который может быть перебросен из валентной зоны в *зону проводимости* (верхняя пустая зона), является носителем отрицательного заряда. Под действием внешнего электрического поля такой носитель заряда перемещается к положительному электроду. Освободившийся энергетический уровень в валентной зоне

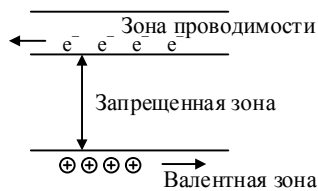


Рис. 3.29. Положительные и отрицательные носители заряда в собственном полупроводнике

называется *дыркой*. Дырка — носитель положительного заряда. Движение дырок может происходить за счет того, что электрон с соседнего энергетического уровня перескакивает в имеющуюся дырку, оставляя незанятым свой собственный уровень, т. е. образуя новую дырку. Такое движение электронов можно рассматривать как движение дырок в направлении, противоположном движению электронов.

Полупроводники можно разделить на два класса:

1. *Собственные полупроводники* — это чистые вещества, зонная структура которых соответствует схеме на рис. 3.29. В таких веществах число электронов n в зоне проводимости полностью определяется шириной запрещенной зоны и температурой. Примером собственного полупроводника может служить чистый кремний. В табл. 3.9 приведены значения ширины запрещенной зоны кремния и других элементов IV группы.

Таблица 3.9

Ширина запрещенной зоны элементов IV группы

Элемент	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип материала
C (алмаз)	6,0	Диэлектрик
Si	1,1	Полупроводник
Ge	0,7	»
Серое олово (>13 °C)	0,1	»
Белое олово (<13 °C)	0	Металл
Pb	0	»

Зонная структура кремния и германия резко отличается от той структуры, которую можно было бы ожидать, исходя из зонной структуры натрия и магния. В последних элементах энергетические уровни $3s$ и $3p$ перекрываются, что приводит к возникновению двух широких зон, каждая из которых занята лишь частично. Валентная зона и зона проводимости в кремнии разделены запрещенной зоной. В валентной зоне содержится по четыре электрона на один атом кремния. Эта зона полностью заполнена.

Зонная структура кремния может быть интерпретирована с использованием представлений квантовой механики с учетом того, что кристаллическая решетка кремния существенно отличается от кристаллической решетки натрия: натрий имеет кубическую объемноцентрированную решетку (КЧ 8), а кремний — кубическую гранецентрированную решетку (КЧ 4). Примем, во-первых, что каждый атом кремния образует четыре одинаковые связи и находится в центре тетраэдра, образованного соседними атомами кремния. Каждую из орбиталей кремния можно рассматривать как гибридную sp^3 -орбиталь. Каждая из гибридных орбиталей пере-

крывается с аналогичной орбиталью соседнего атома кремния, так что возникает пара молекулярных орбиталей: одна связывающая — σ -орбиталь, другая разрыхляющая — σ^* -орбиталь. На каждой из орбиталей находятся два электрона — по одному от каждого атома кремния. И последнее приближение заключается в необходимости предположить, что молекулярные σ -орбитали перекрываются, образуя σ -зону. Эта зона станет валентной зоной. Аналогично перекрываются и σ^* -орбитали, образуя зону проводимости. σ -Зона полностью заполнена, и, следовательно, в ней содержится по четыре электрона на один атом кремния. σ^* -Зона свободна.

2. *Примесные полупроводники* — это материалы, уровень проводимости которых определяется содержанием легирующих компонентов. Кремний может стать примесным полупроводником, если в него ввести элементы III или V групп периодической системы. Рассмотрим вначале влияние малых добавок трехвалентных элементов (например, 10^{-2} ат. % галлия). Пусть атомы галлия замещают атомы кремния в тетраэдрических узлах решетки типа алмаза, образуя твердый раствор замещения. Согласно теории валентных связей, в чистом кремнии все связи Si-Si являются обычными ковалентными связями, так как у кремния четыре валентных электрона, и каждый атом кремния окружен четырьмя другими атомами кремния. У галлия лишь три валентных электрона, и при введении галлия в кремний должна образовываться одна электронодефицитная связь Ga-Si. Согласно зонной теории, каждый энергетический уровень, отвечающий одноэлектронной связи Ga-Si, не будет попадать в валентную зону кремния. Вместо этого образуется дискретный энергетический уровень или атомная орбиталь чуть выше потолка валентной зоны. Такой уровень называют *акцепторным уровнем*, поскольку он способен принимать электроны. Энергия этого акцепторного уровня отличается от энергии «потолка» валентной зоны примерно на 0,1 эВ. Следовательно, термически возбужденные электроны могут легко покидать валентную зону и занимать акцепторные уровни. Если концентрация атомов галлия мала, акцепторные уровни дискретны. Поэтому электроны, находящиеся на акцепторных уровнях, не вносят вклада в проводимость материала. Оставшиеся в валентной зоне положительно заряженные дырки могут двигаться, и, следовательно, легированный галлием кремний обеспечивает так называемую *p*-проводимость, т. е. является полупроводником *p*-типа.

При обычной (комнатной) температуре концентрация положительно заряженных дырок, возникших при введении атомов галлия, намного выше концентрации дырок, возникших в результате термического возбуждения электронов и перехода их в зону проводимости. Поэтому уровень примесной проводимости существенно выше уровня собственной проводимости. Следовательно, проводимость в этом случае определяется концентрацией атомов галлия. С ростом температуры концентрация собственных носителей заряда быстро растет. При достаточно высоких темпе-

ратурах концентрация собственных носителей заряда может превысить концентрацию примесных носителей. При этом доминирующий вклад в проводимость будут вносить собственные носители заряда.

Рассмотрим теперь, к чему приведет введение в кремний атомов пентавалентного элемента, например мышьяка. Атомы мышьяка также будут замещать атомы кремния в решетке типа алмаза. Однако теперь каждый атом мышьяка дает один избыточный электрон по сравнению с теми электронами, которые необходимы для образования четырех ковалентных связей Si–As. В рамках зонной теории это означает, что избыточный электрон занимает дискретный уровень, расположенный примерно на 0,1 эВ ниже «дна» зоны проводимости. Как и в предыдущем случае, электроны на этих уровнях не могут двигаться, поскольку их концентрация недостаточна, чтобы образовать зону делокализованных состояний. При возбуждении эти электроны переходят в зону проводимости. Примесь мышьяка является донором, а полупроводник называется полупроводником *n*-типа.

4.4. Атомные дефекты и дислокации

В физике твердого тела длительное время господствовали кристаллографические концепции, согласно которым кристаллические твердые тела составлены из регулярно и плотно упакованных атомов или ионов, занимающих все разрешенные позиции — узлы кристаллической решетки. Такое представление не оставляло места сколько-нибудь плодотворным моделям процессов переноса вещества в кристаллах. Действительно, в целиком заполненной кристаллической решетке транспортные процессы могут осуществляться только путем непосредственного обмена местами соседних атомов. Такой механизм еще мог бы как-то объяснить диффузию в твердых телах, но никак не объясняет ионную проводимость. Действительно, обмен местами одноименно заряженных ионов требует настолько больших затрат энергии (≈ 15 эВ), что вероятность такого события ничтожно мала (при комнатной температуре один раз за $\approx 10^{200}$ лет, при температуре плавления — один раз за $\approx 10^{50}$ лет).

Решающий шаг к пониманию механизмов транспортных процессов в твердых телах был сделан в 1926 г. Я. Френкелем, показавшим, что в любом кристалле при конечных температурах должны существовать локальные нарушения регулярной кристаллической структуры — *дефекты кристаллической решетки*. Дефекты могут быть точечными (атомными) и протяженными (дислокациями). Последние делят на краевые и винтовые. Они могут простираяться на миллионы межатомных расстояний соответственно в одном или двух измерениях.

Атомные дефекты. Существование дефектов в кристаллах вытекает из элементарных статистических соображений. Действительно, при

любой конечной температуре средняя энергия тепловых колебаний атомов также конечна, но в результате флуктуаций всегда имеется некоторая вероятность того, что отдельные атомы получают очень большую энергию, достаточную для создания локальных нарушений регулярной кристаллической структуры. Очевидно, чем выше температура, тем выше должна быть степень разупорядоченности (нерегулярности) решетки.

По Френкелю, разупорядоченность кристаллической решетки достигается переходом определенного числа атомов из регулярных узлов решетки в междуузлия, т. е. в такие позиции между узлами, которые в идеальном кристалле не заняты. При этом возникают два типа дефектов: *междуузельные* атомы (ионы) и незанятые узлы кристаллической решетки, получившие название *вакансий* (рис. 3.30).

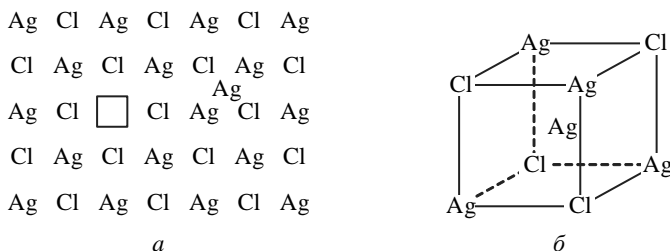


Рис. 3.30. Дефект Френкеля в AgCl в двумерном изображении (*a*) и междуузельная позиция с тетраэдрическим окружением ионов серебра и хлора (*б*)

Оба типа дефектов, двигаясь по кристаллу, дают вклад в диффузию, а в случае ионных кристаллов — и в ионную проводимость. Движение по кристаллу междуузельных атомов осуществляется путем их перескоков по незанятым междуузлиям, движение вакансий — путем последовательных перескоков в незанятый узел соседних атомов. При таком перескоке вакансии переходит в соседний узел, который был первоначально занят перескакивающим атомом, поэтому направление ее движения противоположно направлению перескоков атомов.

Внедрение атомов в междуузлиях может происходить сравнительно легко в кристаллах с достаточно просторной упаковкой, при которой размеры междуузлий сравнимы с размерами атомов, и затруднено в кристаллах с плотной упаковкой атомов. Поэтому несколько позднее В. Шоттки предложил другую модель разупорядоченности твердых тел, содержащую только вакансии (рис. 3.31). По Шоттки, вакансии образуются при выходе атомов из узлов в объеме кристалла на поверхность, в результате которого на поверхности происходит достраивание кристаллической решетки, а в объеме кристалла возникают вакансии. В бинар-

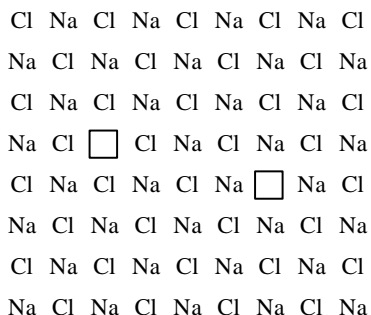


Рис. 3.31. Дефект Шоттки, состоящий из анионной и катионной вакансий в двумерном изображении

ных химических соединениях, в частности в ионных кристаллах, такая модель предполагает существование вакансий в подрешетках обоих компонентов в эквивалентных количествах.

Большое влияние на транспортные свойства твердых тел оказывают инородные примеси, растворенные в кристалле основного вещества. В этом случае наряду с вакансиями и междоузельными атомами необходимо учитывать третий тип атомных дефектов кристаллической решетки — *дефекты замещения*. Этим термином обозначают узлы кристаллической решетки, занятой атомами иного сорта, нежели атомы, пре-

дусматриваемые идеальной кристаллографической структурой.

В кристаллах химических соединений с ионной связью, например интерметаллических или валентных соединений, дефекты замещения могут возникать и при отсутствии примеси, когда атомы *A* частично замещаются в узлах подрешетки *B*, и наоборот. Такая разупорядоченность называется *антиструктурной*. В бинарных ионных кристаллах антиструктурная разупорядоченность не наблюдается, так как размещение катионов в анионной подрешетке, и наоборот, потребует слишком больших затрат энергии.

В табл. 3.10 приведены типы доминирующих атомных дефектов в некоторых кристаллах.

Таблица 3.10

Типы доминирующих точечных дефектов в различных кристаллах

Кристалл	Структурный тип	Доминирующий тип структурных дефектов
Галогениды щелочных металлов (за исключением галогенидов цезия)	NaCl	Дефекты Шоттки
Оксиды щелочноземельных металлов	NaCl	» »
AgCl, AgBr	NaCl	Катионные дефекты Френкеля
Галогениды цезия, TlCl,	CsCl	Дефекты Шоттки
BeO	Вюртцит ZnS	» »
Фториды щелочноземельных металлов, CeO ₂ , ThO ₂	Флюорит CaF ₂	Анионные дефекты Френкеля

Соединения переменного состава. Согласно закону кратных отношений, в формуле бинарного соединения AB_x (A — металл, B — неметалл) стехиометрический коэффициент x должен быть в точности равен соотношению валентностей B компонентов: $x = B_A/B_B$. Однако в реальных твердых веществах закон кратных соотношений выполняется лишь приблизительно.

Вблизи каждого точного стехиометрического состава существует некоторая конечная область составов твердого вещества $AB_{x \pm \delta}$ (область гомогенности), в которой соединение содержит избыток одного из компонентов, сохраняя при этом свою основную кристаллографическую структуру и обнаруживая плавное изменение физико-химических свойств по составу. В неметаллических твердых веществах имеется тенденция к расширению области гомогенности по мере уменьшения доли ионной связи и увеличения доли ковалентной. Так, если в соединениях, наиболее полно отвечающих модели ионного кристалла — галогенидах щелочных металлов, область гомогенности настолько узка, что не фиксируется методами химического анализа, то в оксидах ее ширина может достигать многих атомных процентов. Например, оксид титана (II) TiO может стабильно существовать при изменении состава от $TiO_{0,85}$ до $TiO_{1,25}$, а сульфид железа (II) от $Fe_{0,8}S$ до $FeS_{1,1}$. Такие соединения называют также *нестехиометрическими*. Обычно образование нестехиометрических соединений вызывает изменение степени окисления атомов. Например, при образовании оксида FeO_{1+x} часть Fe (II) окисляется до Fe (III).

Основной причиной образования нестехиометрических соединений является образование вакансий по механизму Шоттки. Особенно большое количество атомных дефектов Шоттки (в одной или одновременно в катионной и анионной подрешетках) может образовываться, помимо оксидов и сульфидов, в нитридах, карбидах, боридах, а также твердых растворах на их основе. Это и приводит к изменению состава веществ.

Особенно необычны монооксиды титана TiO и ванадия VO . В этих соединениях обе подрешетки — катионная и анионная — содержат одновременно очень высокие концентрации вакансий (в сумме около 30% об.) даже при стехиометрических составах. Эти и другие нестехиометрические соединения позволяют в достаточно широких пределах изменять их свойства в зависимости от состава.

Некоторые нестехиометрические соединения интересны тем, что обладают высокотемпературной сверхпроводимостью. Их критическая температура T_K , при которой электрическое сопротивление падает практически до нуля, может быть выше температуры жидкого азота (77 К).

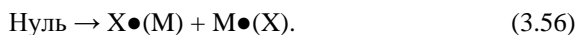
Система описания структуры дефектных кристаллов. Существует несколько способов описания структуры дефектных кристаллов. В химии твердого тела принята система *относительных структурных единиц*.

Согласно этой системе дефектный кристалл представляется как раствор дефектов в идеальной кристаллической решетке рассматриваемого вещества, причем под дефектом подразумевается любое локальное отклонение реальной структуры от идеальной. Так, вакансия означает недостачу атома в соответствующем узле; дефект замещения — недостачу основного атома и наличие вместо него чужеродного. Другими словами, в системе относительных составляющих единиц дефект эквивалентен разности между отвечающими ему структурным элементом и тем, который должен быть расположен в данной кристаллографической позиции идеального кристалла. При таком определении дефектов их следует рассматривать как некие квазичастицы, свойства которых определены по отношению к фону идеальной кристаллической решетки. В отечественной литературе для обозначения относительных составляющих единиц преимущественно используется номенклатура Хауфе. В этой системе основной символ указывает химический элемент, ответственный за образование дефекта; сорт дефекта помечается специальным значком \square , \circ , \bullet . Вакансия в подрешетке А обозначается $A\square$; атом (ион) в междузлии — $A\circ$; атом (ион) F в узле подрешетки А — $F\bullet(A)$.

Всё вышеизложенное показывает, что, в отличие от традиционного химического подхода, мы имеем дело не с системой истинных атомов, ионов или молекул, а с системой некоторых квазичастиц — структурных элементов или относительных составляющих единиц. Тем не менее в химии твердого тела принято изображать любые процессы с участием таких квазичастиц в виде уравнений реакций, формально подобных обычным химическим реакциям в растворах или газах. Специфика твердофазных реакций часто подчеркивается тем, что такие реакции называют *квазихимическими*, а сам метод — *квазихимическим методом*.

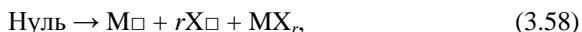
При записи квазихимических реакций учитываются взаимные превращения относительных составляющих единиц — идеальной решетки и дефектов. При этом идеальная решетка, вообще говоря, также рассматривается как участник реакции, т. е. как самостоятельная составляющая единица реального кристалла.

При образовании дефектов Френкеля и антиструктурном разупорядочивании число узлов решетки не меняется и уравнения реакций должны содержать только образующиеся дефекты:



В этом случае «нуль» означает отсутствие дефектов в исходном состоянии кристалла.

При образовании дефектов Шоттки происходит увеличение числа узлов решетки вследствие выхода атомов из объема на поверхность. Поэтому реакции образования вакансий по модели Шоттки в кристаллах простого вещества А и бинарного соединения MX_r запишутся соответственно в виде:



где А и MX_r означают атом простого вещества и формульную единицу соединения в дополнительных узлах, возникающих при реакциях на поверхности кристаллов.

Дислокации. Важный вид несовершенств в кристалле — линейные дефекты, или *дислокации*. Плотность дислокаций зависит от условий образования кристалла. Для металлов число дислокаций, проходящих через единицу площади, не менее 10^7 см^{-2} ; для германия, кремния $\approx 10^4 \text{ см}^{-2}$, а при особых условиях их удается снизить до 10^2 см^{-2} . В отличие от точечных дефектов, дислокации не являются статистически равновесными образованиями: в равновесном кристалле они должны отсутствовать, поскольку образование их связано с очень значительным возрастанием энергии, а энтропийный выигрыш при этом невелик. Однако в процессе кристаллизации дислокации всегда возникают. Механические напряжения вызывают движение дислокаций, причем этот процесс сопровождается появлением в кристалле точечных дефектов.

Различают дислокации краевые и винтовые. В первом случае (рис. 3.32, а) одна из атомных плоскостей имеет край внутри кристалла. При деформации сдвига дислокация перемещается по решетке перпендикулярно линии дислокации. В случае винтовой дислокации (рис. 3.32, б)

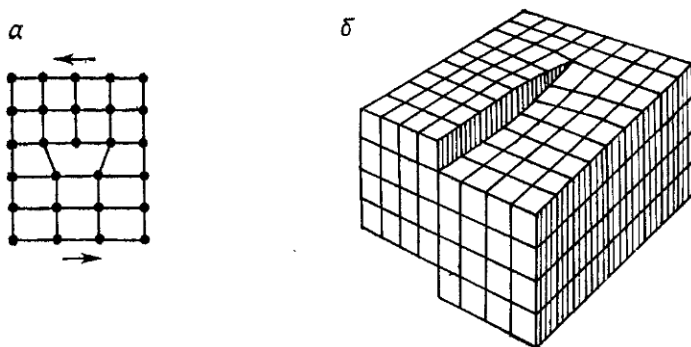


Рис. 3.32. Дислокации краевые (а) и винтовые (б)

одна часть решетки смещена относительно другой параллельно линии дислокации, которая обычно идет по спирали. Реальные дислокации часто представляют наложение краевых и винтовых. Линии дислокации либо замыкаются внутри кристалла, либо выходят на поверхность.

Винтовые дислокации облегчают рост кристалла, давая возможность атомам «садиться» на поверхностную ступеньку. Дислокации влияют на раскалывание кристаллов и другие механические свойства. Наличие дислокаций и взаимодействия между ними объясняет наблюдаемое для некоторых кристаллов явление деформационного упрочнения, которое состоит в том, что при увеличении приложенного напряжения пластическая деформация возрастает.

4.5. Диффузия и ионная проводимость

Изучение диффузионных процессов является одним из главных направлений химии твердого тела. В отличие от газов и жидкостей, в твердых телах отсутствует механическое перемешивание, поэтому при большинстве химических превращений в твердых телах диффузия является единственным фактором, обеспечивающим контакт между пространственно разделенными участниками реакции.

Диффузия в твердых телах, как и в других состояниях вещества, в общем случае подчиняется основному диффузионному уравнению Фика (см. § 2.4) для молекулярной диффузии.

Характерной особенностью диффузии в твердых телах является сильная зависимость ее скорости от температуры. Поэтому диффузионные процессы, не заметные при низких температурах, при достаточно высоких проявляются во всех без исключения твердых телах.

Большое значение для химии твердого тела имеет родственное диффузии явление — *ионная*, или *электролитическая*, проводимость, обнаруживаемая многими твердыми телами при повышенных температурах. В твердых телах, как и в традиционных электролитах — водных растворах, прохождение электрического тока сопровождается макроскопическим переносом вещества. Поэтому твердые тела с преобладающей (по отношению к электронной) ионной проводимостью называют *твердыми электролитами*.

Круг веществ, которые можно отнести к твердым электролитам в достаточно широком интервале температур, сравнительно ограничен. Это в основном ионные кристаллы — галогениды и отчасти оксиды металлов с преобладающим ионным характером связи, некоторые сложные композиции на их основе, а также кристаллические соли и стекла, содержащие ионы щелочных металлов. В большинстве же твердых тел с промежуточным характером химической связи ионная проводимость или

сравнима с электронной, или вообще незаметна на ее фоне. Тем не менее ионная проводимость в той или иной мере присуща всем твердым телам с достаточно высокой долей ионной связи. Поскольку диффузия (как перенос массы) и ионная проводимость (как перенос электричества) в ионных кристаллах сводятся к перемещению одних и тех же частиц — ионов, очевидно, что в основе обоих этих явлений лежит единый механизм, а между характеристиками диффузии и электропроводности существует количественная связь. Рассмотрим механизм явлений диффузии и электрической проводимости на примере типично ионных кристаллов AgCl .

Доминирующим типом дефектов в AgCl являются дефекты Френкеля, т. е. междуузельные (внедренные) ионы Ag^+ , связанные с катионными вакансиями. Экспериментально показано, что междуузельные ионы Ag^+ более подвижны, чем вакансии серебра. На рис. 3.33 схематически изображены два принципиально возможных механизма миграции этих ионов.

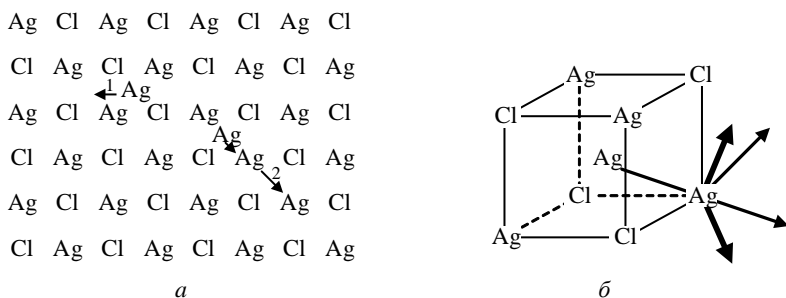


Рис. 3.33. Миграция междуузельного иона Ag^+ :

а — путем прямого перескока из одного междуузлия в другое (1)
и с вытеснением регулярного иона в междуузлие (2);

б — возможные направления междуузельной миграции иона Ag^+ в AgCl

Прямая междуузельная миграция (1) сводится к перескоку внедренного иона Ag^+ в соседнее пустое междуузлие. При косвенной миграции (2) междуузельный ион Ag^+ вытесняет один из четырех соседних ионов серебра в примыкающее междуузлие, а сам занимает освободившийся при этом нормальный узел решетки.

Вопрос о том, какой из этих механизмов работает в действительности, можно решить лишь на основе сопоставления надежных количественных данных по диффузии и электропроводности. В диффузионных измерениях кристалл легируют ионами радиоактивного серебра Ag^{+*} и изучают миграцию этой метки. В проводимость же вносят свой вклад не только радиоактивные, но и все остальные ионы Ag^+ . Взаимосвязь между коэффициентом самодиффузии D и проводимостью σ выражается уравнением Нернста — Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{fn(Ze)^2} \sigma, \quad (3.59)$$

где Ze — заряд подвижных ионов; n — их концентрация. Величина корреляционного множителя f , называемого фактором Хейвена, зависит от механизма миграции и для двух механизмов, показанных на рис. 3.32, а, различна. Если миграция ионов идет по второму механизму, то суммарное расстояние, на которое смещается заряд, больше, чем каждое из расстояний перескока индивидуальных ионов Ag^+ . В то же время при миграции по первому механизму длина перескока иона Ag^+ равна расстоянию смещения заряда. Поскольку диффузионные измерения свидетельствуют о перемещении ионов как таковых, а измерения проводимости — о суммарном перемещении заряда, то фактор Хейвена оказывается различным для этих двух механизмов. Экспериментально было доказано, что реально действующим механизмом переноса в $AgCl$ является механизм «выталкивания» (косвенный механизм).

4.6. Аморфное состояние. Стекла и полимеры

Аморфные твердые тела, в отличие от кристаллических, не имеют правильной симметричной структуры. Типичные аморфные вещества — янтарь и опал. К наиболее важным техническим аморфным материалам относятся стекла и полимеры. Стекла и многие полимеры могут существовать также и в кристаллическом состоянии (с кристаллизацией стекла связано явление его *растекловывания*). Способность к образованию и кристаллического, и аморфного состояний свойственна также некоторым металлам. В то же время многие вещества в аморфном состоянии получить не удается; имеются вещества (смолы), известные только в аморфном состоянии.

По структуре аморфные вещества подобны переохлажденным жидкостям с очень большой вязкостью. Расположение частиц в аморфном веществе характеризуется ближней упорядоченностью: атомы в ближайшем окружении некоторого данного образуют своего рода координационные сферы; можно говорить о радиусах первой и второй сфер, числа частиц в них. Но в аморфном теле указанные характеристики не фиксированы жестко и для различных атомов они несколько отличаются. Ближний порядок, таким образом, размыт.

Дальний порядок в расположении частиц отсутствует, и в этом качественное отличие аморфных тел от кристаллических. Следствие отсутствия дальнего порядка — наличие изотропии. Другая особенность аморфных тел состоит в том, что у них нет резкого перехода к жидкому состоянию. Если кристалл при заданном давлении обладает вполне определен-

ной температурой (точкой) плавления, то аморфное тело размягчается постепенно в некотором температурном интервале.

Аморфное состояние не является термодинамически наиболее устойчивым, его можно считать метастабильным; стабильное же состояние представляет кристалл. Однако аморфное состояние может сохраняться неопределенно долгое время. Большая вязкость и малая диффузионная подвижность атомов обуславливают сохранение существующего пространственного положения атомов. Значительная перестройка структуры, необходимая для перехода от аморфного тела к кристаллическому, затруднительна и может не происходить в течение очень долгого времени. Сохранение определенного пространственного расположения атомов в аморфном теле проявляется в упругости его формы. Заметим, однако, что аморфные твердые тела всё же имеют некоторую текучесть. Известно, что старые оконные стекла несколько утолщаются книзу, «оплывают».

Образованию аморфного вещества из жидкости способствует быстрое ее охлаждение. При этом структура жидкости не успевает перестроиться, вязкость становится высокой, в результате чего фиксируется структура жидкости, существовавшая при более высокой температуре. Быстрым охлаждением расплава получают, например, кварцевое стекло, тогда как при медленном охлаждении образуется кристаллический кварц.

Стёкла. Известны два основных определения стекла. В одном акцентируется внимание на наиболее распространенном способе получения стекла. Этот способ заключается в охлаждении расплава без его кристаллизовывания до того момента, пока за счет резкого повышения вязкости не возникает упругое твердое тело. Согласно второму определению, первостепенное значение имеет структура стекла: стекло — это аморфное твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов. По-видимому, ни то, ни другое определение нельзя считать идеальным. В настоящее время, помимо охлаждения расплавов, известны и другие методы получения стекол: например, высушивание гелей или осаждение из паровой фазы. Известно, что аморфный твердый материал, аналогичный по свойствам кварцевому стеклу, можно приготовить путем гидролиза тетраметилортосиликата $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ и последующего нагревания желеобразного продукта до $\sim 550^\circ\text{C}$. В связи с этим вполне правомочны и такие вопросы: любое ли аморфное твердое тело можно считать стеклом и относится ли стекло просто к одному из типов некристаллических твердых тел?

Существует широкий круг материалов, который образуют стёкла. Наибольшее значение для практики имеет ряд неорганических силикатов и боратов. Однако стёкла также можно получать из некоторых водных растворов, смесей расплавленных солей, металлических и полупроводниковых расплавов, жидких органических соединений.

На процессы стеклования влияют в основном три фактора: электроотрицательность и тип химической связи, вязкость, структурные особенности. Остановимся вкратце на каждом.

Перечень стеклообразующих оксидов включает в основном следующие: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Элементы, образующие эти оксиды, находятся в довольно узкой области периодической системы и характеризуются средними значениями электроотрицательности, т. е. электроотрицательность этих элементов не настолько мала, чтобы они образовывали ионные соединения (такие как MgO или NaCl), но и не настолько велика, чтобы на их основе возникали соединения с молекулярной структурой и ковалентными связями (типа CO_2). *Характер связей в соединениях таких элементов смешанный* (ионный и ковалентный), а их структуры представляют собой обычно трехмерный полимерный каркас. Оксиды других элементов, находящихся по соседству в периодической системе, также проявляют склонность к стеклообразованию. Некоторые из них, такие как As_2O_3 и Sb_2O_3 , переходят в стеклообразное состояние лишь при очень большой скорости охлаждения расплава. Другие, например Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 , называют *условными стеклообразователями*, так как сами по себе они стекол не образуют, но в присутствии некоторых других нестеклообразующих оксидов все-таки возникают стеклообразные фазы. Например, в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ существует область составов, в которой стекла образуются при охлаждении расплавов, хотя ни для CaO , ни для Al_2O_3 не известны стеклообразные формы.

Вязкость расплава несколько выше температуры плавления и, несомненно, является важным фактором в процессе стеклования. Все стеклообразующие оксиды в расплавленном состоянии характеризуются очень высокой вязкостью. Так, вязкость оксида кремния выше температуры плавления (при 1715°C) и составляет $\sim 10^7$ П. В противоположность этому многие неорганические соединения, не склонные к стеклообразованию, в жидком состоянии характеризуются низкой вязкостью. Так, вязкость воды при 0°C или расплавленного хлорида лития при 613°C составляет $\sim 2 \cdot 10^2$ П. Вязкость расплава определяется структурой и типом химических связей. Расплавленный оксид кремния имеет аморфную полимерную структуру с прочными связями $\text{Si}-\text{O}$, а благодаря этому и высокую вязкость. Чтобы такая жидкость закристаллизовалась, необходимо разрушить и переориентировать прочные химические связи и провести перегруппировку атомов. Ясно, что подобные процессы в вязком полимерном расплаве протекают с большим трудом, чем в ионных или молекулярных жидкостях. Однако существуют и некоторые исключения в таком общем подходе к вязкости как к критерию склонности расплава к стеклообразованию. Вот два примера жидкостей, имеющих низкую вязкость в жидком состоянии и тем не менее образующих при охлаждении

стекло: а) водные растворы ZnCl_2 ; б) расплавленная смесь LiNO_3 и $\text{Ca(NO}_3)_2$.

Способность стекол и многих полимеров затвердевать в аморфном состоянии связана с особенностями их *химического строения*. Для стекол (силикатных, боратных и др.) характерно образование пространственной сетки связей. В случае силикатных стекол определяющим структуру фактором является способность оксида SiO_2 создавать простирающуюся по всему объему сетку связей, в которой каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра (атом кремния в центре), а каждый атом кислорода соединен с двумя атомами кремния (мостиковый кислород). Тетраэдры имеют общие вершины. В кристаллическом кварце тетраэдры образуют регулярную периодическую структуру, а в стеклообразном сохраняется локальная упорядоченность, но периодичность и регулярность структуры пропадают.

Модель «случайной сетки», предложенная В. Захариазеном, предполагает, что сетка связей в стекле, как и в кристалле, простирается по всему объему и непрерывна, но искажена, в ней встречаются разные длины связей, разные углы между ними. Наряду с *сеточной моделью* существует несколько иная модель стекла, называемая *кристаллитной* и допускающая, что в стекле имеются упорядоченные участки структуры — *кластеры*, разделенные областями с меньшей упорядоченностью.

При добавлении к оксиду кремния другого оксида A_nO_m возможны два способа размещения его атомов. Если вводимый компонент близок по химическим свойствам к основному ($\text{A} = \text{Ge}, \text{B}, \text{P}$ в случае силикатных стекол), то атомы A замещают атомы кремния в сетке (такие атомы называют *сеткообразователями*). При введении же в стекло оксидов щелочных и щелочноземельных металлов катионы металла размещаются в межатомных пустотах. Эти катионы называют *модификаторами*. Атомы кислорода занимают место в сетке, причем часть атомов оказываются связанными лишь с одним атомом кремния (немостиковый кислород, субион O^-). Катионы металла (допустим, Na^+ в стекле $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) размещаются в полостях вблизи субионов, будучи связанными с ними кулоновскими силами.

Что касается проводимости стекол, то при низких температурах они обычно проявляют свойства изоляторов. При повышении температуры появляется проводимость. Во многих стеклах, в особенности содержащих щелочные металлы, это — ионная проводимость. Переносчиками электричества являются катионы металла, которые покидают свои «правильные» позиции у немостикового кислорода и занимают одну из разрешенных позиций у другого немостикового кислорода. В результате этого появляется субион O^- без катиона и субион O^- с двумя катионами (дефекты типа френкелевских). Халькогенидные стекла, содержащие такие элемен-

ты, как сера, селен, теллур, обнаруживают электронную проводимость полупроводникового типа.

Полимеры. Остановимся на некоторых особенностях линейных полимеров, представляющих собой гибкие цепи из бесконечно повторяющихся одинаковых подвижных элементов (атомов или звеньев), способных к присоединению боковых групп или радикалов. Такие полимеры разнообразны по своему строению, свойствам и применению.

К образованию линейных или разветвленных макромолекул способны все неметаллические элементы от 3 до 6 групп Периодической системы. В настоящее время известно огромное множество органических, элементоорганических и неорганических полимеров.

Схема строения макромолекулы любого линейного или разветвленного полимера представлена на рис. 3.34.

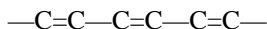
Буквами (A , B) обозначены атомы способных к образованию полимерных цепочек элементов и боковых групп или радикалов, на которые уже не налагается столь строгих ограничений, как на атомы цепи. Если буквы A_i , относящиеся к главной цепи на рис. 3.34, обозначают один и тот же элемент (разумеется, в этом случае в изображении цепи останется буква), полимер называется *гомоцепным*. В частном случае, если цепь состоит только из атомов углерода, соответствующий гомоцепной полимер называется *карбоцепным*. Если цепь образована разными атомами (чаще всего в линейных цепочках приходится встречаться с чередованием двух или трех атомов, в разных комбинациях), полимер называется *гетероцепным*.



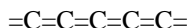
Рис. 3.34. Элементарные схемы изображения макромолекул:
 a — линейная макромолекула (A — группы основной цепи; B — боковые группы);
 b — статистически разветвленная макромолекула

Если цепь состоит только из атомов, входящих в состав органических соединений (углерод, кислород, азот, сера и реже — фосфор, причем наличие углерода обязательно: упоминавшийся выше сверхпроводящий полимер $(SN)_x$ — типично неорганический), полимеры относят к категории органических. Если углерод не входит в состав главной цепи, но

боковые группы представляют собой органические радикалы, полимер относят к категории *элементоорганических*. Наконец, если комбинации атомов как в главной цепи, так и в боковых (их называют также *обрамляющими*) группах не включают углерод, полимер относят к категории неорганических. Впрочем, монократные линейные полимеры углерода: карбин —



или кумулены —



также относят к категории неорганических.

Теперь под буквами на рис. 3.34 будем понимать не атомы, а элементарные повторяющиеся звенья. При этом принимается, что боковые группы автоматически включаются в состав звеньев. Полимер с одинаковыми звеньями, типа



называется *гомополимером*, а полимер вида



или



— соответственно двойным или тройным *сополимером*.

Выше изображены *статистические* сополимеры, поскольку разные звенья чередуются в полном беспорядке. Если же звенья чередуются правильным образом:



или



сополимер именуется *регулярным*. Последние можно трактовать как гомополимеры со сложными (составными) звеньями АВ или АВС.

Конформацией макромолекулы называют взаимное расположение в пространстве ее звеньев. В каждый момент времени все атомы и, следовательно, звенья макромолекулы занимают определенные положения в пространстве, однако в результате теплового движения эти положения всё время меняются, т. е. мгновенные конформации переходят одна в другую.

На рис. 3.35 приведены типичные конформации линейной макромолекулы. Конформацию статистического клубка макромолекулы (рис. 3.35, *a*) принимают в растворах, как разбавленных, так и концентрированных. Сохраняет конформацию клубка макромолекула и при отсутствии растворителя, если полимер не переходит в кристаллическое или жидкокристаллическое состояние. По этой причине возможны огромные обратимые и низкоэнергетические (по сравнению с деформациями обычных твердых тел) деформации полимеров при растяжении. Такие деформации, называемые *высокоэластическими*, вызваны тем, что под действием растягивающей силы клубок относительно легко разворачивается, а это может сопровождаться увеличением его продольных размеров в десятки и даже сотни раз. После снятия напряжения макромолекулы в результате теплового движения снова сворачиваются, и полимер восстанавливает свои размеры.

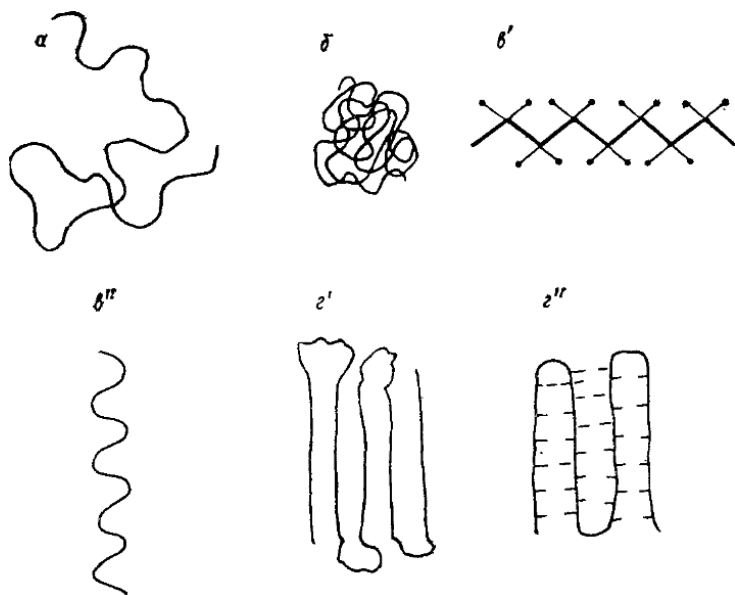


Рис. 3.35. Типичные конформации линейной макромолекулы:
a — статистический клубок; *б* — статистическая глобула; *б'* — транс-зигзаг; *б''* — спираль;
з' — складчатая конформация в кристалле; *з''* — β -структура полипептида

Кристаллическое состояние линейного полимера характеризуется дальним порядком в расположении цепей и звеньев. В аморфном состоянии ориентации звеньев беспорядочны, цепи изогнуты; в расположении цепей имеется только ближний порядок. Промежуточным является состояние с упорядоченным расположением цепей, но беспорядочными ориентациями звеньев (рис. 3.36). Кристаллические полимеры обладают регулярной плотнейшей упаковкой цепей, аморфные — случайной плотнейшей. При кристаллизации жидкого полимера цепи должны вытянуться и выстроиться параллельно друг другу. Однако увеличение вязкости с понижением температуры затрудняет этот процесс. Система может «заморозиться» в неупорядоченном состоянии, в особенности если охлаждение происходит быстро, так что цепи не успевают перестраиваться. Так, натуральный каучук легко кристаллизуется при -25°C , но, будучи быстро охлажден до -50°C или ниже, сохраняется в аморфном состоянии. Кристаллизации способствует механическое растяжение полимера, которое приводит к вытягиванию цепей.

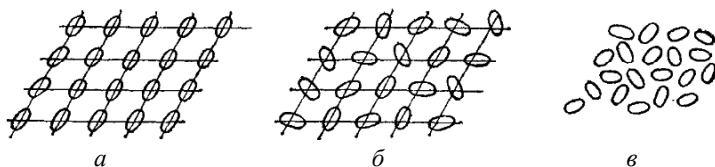


Рис. 3.36. Различные состояния линейных полимеров:

a — кристаллическое; *б* — промежуточное, характеризующееся упорядоченным расположением цепей, но бесконечными ориентациями звеньев; *в* — аморфное. Эллипсы обозначают проекции звеньев полимерной цепи

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех релаксационных состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. В стеклообразном состоянии полимер обладает жесткостью, т. е. оказывает сопротивление изменению формы; движение частиц состоит лишь в колебаниях атомов около положений равновесия. В высокоэластичном состоянии вещество легко изменяет форму и способно обратимо деформироваться на многие сотни процентов. Так, натуральный каучук может обратимо растягиваться в 10–15 раз по сравнению с первоначальной длиной.

Эластичность обусловлена тем, что звенья совершают колебательные движения с большими амплитудами (крутильные колебания), благодаря чему цепи способны менять форму, вытягиваться при растяжении материала и скручиваться при отсутствии внешней деформации. В случае чисто высокоэластичной деформации смещения цепей в целом относительно друг друга происходить не должно.

Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью цепей в целом, которые могут скользить одна вдоль другой. Это состояние отвечает очень вязкой жидкости. Последовательность трех состояний при повышении температуры следующая:

стеклообразное \rightarrow высокоэластичное \rightarrow вязкотекучее.

Температуру первого перехода называют температурой *стеклования*, а второго — *текучести* (в действительности, переход происходит в некотором интервале температур). Переход в высокоэластичное и вязкотекучее состояния наблюдается и у кристаллических полимеров. Низкомолекулярным веществам высокоэластичное состояние не свойственно.

Для технологии полимерных материалов все три состояния являются практически важными. Пластмассы и волокна эксплуатируются главным образом в твердом состоянии (кристаллическом или аморфном), каучуки и резины — в высокоэластичном. Качество каучука улучшают частичным сшиванием цепей, поскольку несшитые цепи при деформации не только вытягиваются, но и несколько смещаются. В результате наблюдается течение, приводящее к остаточным деформациям. Сшивка, однако, должна быть редкой, чтобы отрезки между мостиками, где проявляется гибкость цепи, были длинными. Способность полимеров переходить в вязкотекучее состояние имеет большое значение при их переработке. Полимеры формуруются в изделия большей частью в вязкотекучем состоянии.

§ 5

Пограничные состояния вещества

5.1. Сосуществование состояний. Правило фаз

Одно и то же вещество при изменении температуры и давления может переходить в различные агрегатные состояния. Такие переходы, происходящие без изменения химического состава, называются *фазовыми переходами*. Иначе говоря, если гетерогенная система состоит из одного и того же вещества в различных агрегатных состояниях, то последние называют фазами. Следует помнить, что это лишь частный случай, так как в одном и том же агрегатном состоянии (кроме газового) может сосуществовать несколько фаз. Об этом речь пойдет ниже.

Существенным отличием гетерогенной системы от другого типа систем является наличие поверхности раздела между фазами. Поверхность раздела открывает дорогу проявлению совершенно новых свойств, не характерных для объемных свойств вещества в различных агрегатных

состояниях. Молекулы, лежащие на поверхности, принадлежат обоим фазам. В этом смысле они сосредотачивают в себе все те противоположные свойства, которые имеются в этих фазах, например испарение и конденсацию. Один из основоположников современной коллоидной химии Н. П. Песков писал: «Здесь (в поверхностном слое) мы имеем не только скачок свойств, но и особенное качественное единство — единство противоположностей. Такое единство стремится снять себя... Это совершается в процессе адсорбции, когда поверхность, благодаря существованию на ней новой формы энергии (поверхностной энергии), концентрирует на себе молекулы из окружающей среды».

Далее мы вначале рассмотрим условия, при которых могут находиться сосуществующие фазы (состояния вещества), а затем особенности, налагаемые наличием поверхности раздела между фазами.

Если рассматривать гетерогенную систему, в которой нет химического взаимодействия, а имеются лишь фазовые переходы, то при постоянстве температуры и давления наступает так называемое *фазовое равновесие*. Это равновесие характеризуется определенным числом фаз (Φ), компонентов (K) и числом степеней термодинамической свободы системы, или просто числом степеней свободы (C).

Фазой называется однородная часть системы, обладающая одинаковым химическим составом, термодинамическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Она может быть удалена из системы чисто механическим путем.

Так, система «лед — вода» имеет две фазы, система «соль — насыщенный раствор — пар» имеет три фазы и т. д. Если рассмотреть равновесие реакции



то в этой системе, очевидно, число фаз составит три (две твердые фазы и одна газовая), а вещества находятся в двух агрегатных состояниях.

Компонентами называются такие составляющие вещества, минимальных количеств которых достаточно, чтобы составить данную систему. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются вода и хлорид натрия, но ионы натрия и хлора не могут считаться компонентами, так как они не существуют как отдельные вещества.

Если в системе не идут химические реакции, то количество компонентов равно числу веществ в системе. Если реакции идут, то число компонентов — это число веществ минус число уравнений, связывающих их концентрации. Например, в системе



три вещества, которые связывают два уравнения:

1) уравнение закона действующих масс

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]};$$

2) уравнение равенства концентрации газообразных продуктов реакции

$$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}].$$

Итак, число компонентов для этого случая равно единице.

Число степеней свободы называется число параметров состояния системы (температура, давление, концентрация), которые могут быть изменены произвольно в определенных пределах без изменения числа фаз в системе.

Между числом степеней свободы, числом компонентов и фаз Дж. Гиббсом была установлена связь, получившая название *правила фаз Гиббса*:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (3.60)$$

Уравнение справедливо для изменяющихся внешних параметров: температуры и давления. Однако в общем случае

$$C = K - \Phi + n, \quad (3.61)$$

где n — число всех внешних параметров. Например, если фазовое равновесие устанавливается в условиях постоянного давления и зависит только от температуры, то $n = 1$ и уравнение (3.61) следует записать в виде

$$C = K - \Phi + 1. \quad (3.62)$$

Правило фаз является важнейшим принципом систематизации равновесий в сложных системах, состоящих из многих фаз и компонентов. При классификации системы принято разделять по числу фаз (однофазные, двухфазные и т. д.), по числу компонентов системы (однокомпонентные, двухкомпонентные и т. д.) и числу степеней свободы (инвариантные, моновариантные, дивариантные и т. д.).

Правило фаз Гиббса лежит в основе физико-химического анализа — учения о зависимости свойств сложных систем от их состава, созданного академиком Курнаковым.

5.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Примерами однокомпонентных систем могут служить простые вещества или химические соединения, обладающие строго определенным составом во всех агрегатных состояниях (например, H_2O , S , CO_2 и др.). В дальнейшем в качестве примера будет рассмотрена вода.

По правилу фаз число степеней свободы однокомпонентной системы, состояние которой определяется двумя внешними факторами (температурой и давлением), равняется $C = 3 - \Phi$. Определим максимальное число фаз, которое может существовать в однокомпонентной системе. Так как минимальным числом степеней свободы C_{\min} может быть только ноль (отрицательные значения C не имеют физического смысла), то $\Phi_{\max} = 3$ ($0 = 3 - \Phi$, или $\Phi_{\max} = 3$). Это известные всем фазы: лед, жидкая вода, пар.

Для однофазной однокомпонентной системы число степеней свободы будет равно двум ($C = 1 - 1 + 2 = 2$). Значит, в этом случае можно изменять без нарушения равновесия два параметра — температуру и давление. Если же число фаз станет равным двум, то число степеней свободы окажется равным единице и произвольно можно изменять лишь один параметр (либо температуру, либо давление) без нарушения равновесия. Соответственно при наличии трех фаз $C = 0$ и равновесие будет характеризоваться определенными жестко фиксированными значениями давления и температуры.

Таким образом, если вещество имеет только одну кристаллическую модификацию, то для однокомпонентной системы следует ожидать существования трех двухфазных и одного трехфазного равновесия. Для воды они следующие:

лед \rightleftharpoons пар;

жидкость \rightleftharpoons пар;

лед \rightleftharpoons жидкость;

лед \rightleftharpoons жидкость \rightleftharpoons пар.

В физико-химическом анализе гетерогенные равновесия изображают графически в форме *диаграммы состояния (фазового равновесия)*. Теоретической основой построения диаграммы состояния и их интерпретации, наряду с общим условием равновесия, является *правило фаз*.

На рис. 3.37 схематически представлена диаграмма состояния воды в координатах P — T при относительно невысоких давлениях. Линии OC , OA , OK делят диаграмму на три поля. Эти поля соответствуют определенному агрегатному состоянию: поле L — жидкому, поле S — кристаллическому (лед), поле V — газообразному состоянию воды. В любой точке, находящейся в пределах существования жидкости, льда или пара, сис-

тема является однофазной и согласно правилу фаз обладает двумя степенями свободы. Это означает, что одновременное изменение P и T в пределах данного поля не вызывает появления других фаз.

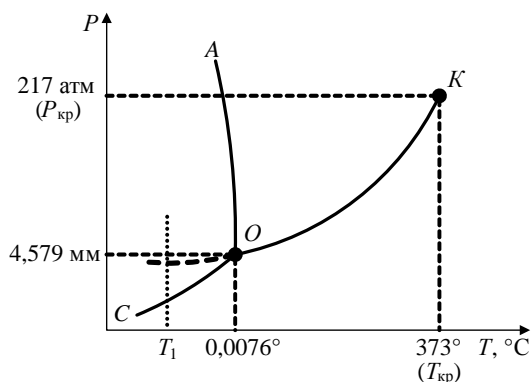


Рис. 3.37. Диаграмма состояния воды

Двухфазные равновесия отражаются линиями OK (жидкость \rightleftharpoons пар), OC (лед \rightleftharpoons пар), OA (лед \rightleftharpoons жидкость). В точке K , называемой критической точкой (рис. 3.37, 3.38), линия парообразования обрывается. Точке K соответствует температура 607,46 К и давление 19,5 МПа. Кривая сублимации OC теоретически продолжается до абсолютного нуля.

Так как на линиях в равновесии находятся две фазы, то $C = K - \Phi + 2 = 1$. Это означает, что, без нарушения фазового равновесия на линиях можно произвольно изменить только один параметр: либо температуру, либо давление. Второй параметр будет при этом тоже изменяться, но уже не произвольно, а по соответствующей линии.

В верхней части кривой плавления OA характерно появление новых кристаллических форм льда, плотность которых, в отличие от обычного льда, больше, чем у воды. Эти новые фазы на рис. 3.37 не показаны.

Характер кривых двухфазных равновесий определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}, \quad (3.63)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$, $T_{\text{ф.п}}$, $\Delta V_{\text{ф.п}}$ — соответственно теплота (энтальпия), температура фазового перехода и изменение объема при фазовом переходе.

Для фазового равновесия «твердое тело — жидкость» уравнение (3.63) имеет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{T_{\text{плав}} \Delta V_{\text{плав}}}. \quad (3.64)$$

Для равновесия «жидкость — пар» уравнение (3.63) выглядит следующим образом:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пар (субл)}}}{T_{\text{кип (субл)}} \Delta V_{\text{пар (субл)}}}. \quad (3.65)$$

Для всех двухфазных равновесий $\Delta H > 0$.

В то же время $\Delta V_{\text{лед—пар}} > 0$; $\Delta V_{\text{жидк—пар}} > 0$, а $\Delta V_{\text{лед—жидк}} < 0$.

Последнее неравенство определяется тем, что плотность льда меньше плотности жидкой воды, поэтому $V_{\text{жидк}} < V_{\text{тв}}$ и $\Delta V < 0$.

Таким образом, для равновесия «лед — пар» $dP/dT > 0$ и кривая OC является возрастающей; для равновесия «жидкость — пар» $dP/dT > 0$ и кривая OK также является возрастающей; для равновесия «лед — жидкость» $dP/dT < 0$ и кривая AO является нисходящей.

Здесь уместно заметить, что для «нормальных» веществ, у которых плотность твердой фазы выше, чем плотность жидкой фазы, $\Delta V > 0$, $dP/dT > 0$ и кривая OA является восходящей.

Фазовые диаграммы $P = f(T)$ и $P = f(V)$ однокомпонентных систем изображены на рис. 3.38 и 3.39.

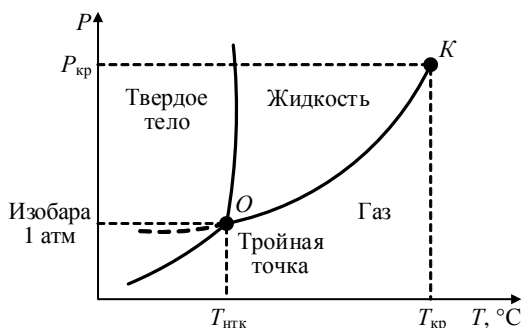


Рис. 3.38. P — T -диаграмма фазового равновесия «нормального» вещества, плотность твердой фазы которого выше плотности жидкой фазы

В тройной точке O отсутствуют степени свободы: три фазы могут сосуществовать в равновесии только при одном определенном значении температуры и давления. Экспериментально было найдено, что в тройной точке давление пара равно 0,1 кПа, а температура 273,16 К.

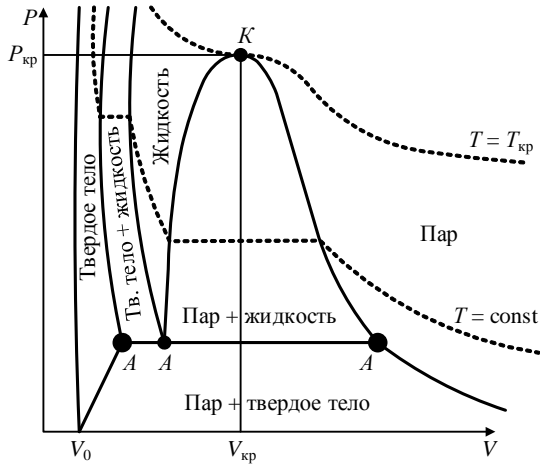


Рис. 3.39. P — V -диаграмма фазового равновесия однокомпонентной системы: линия AAA соответствует тройной точке в P — T -диаграмме (см. гл. 3, п. 2.2)

На рис. 3.40 показан еще один пример однокомпонентной системы — диаграмма состояния серы.

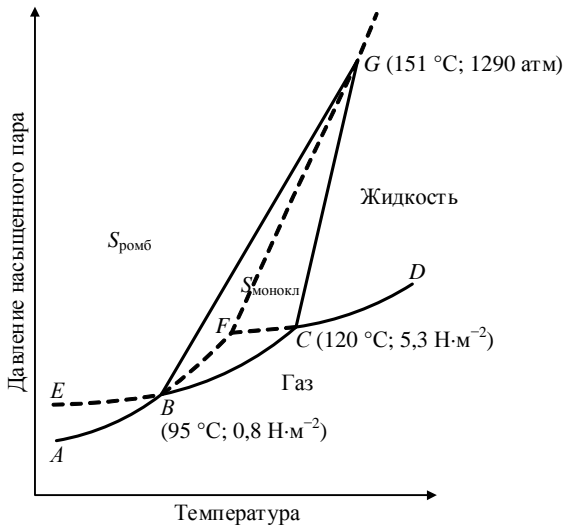


Рис. 3.40. Диаграмма состояния серы

Сера в твердом состоянии в зависимости от внешних условий может образовывать две фазы: моноклинную и ромбическую, отличающиеся друг от друга кристаллической структурой.

5.3. Свойства пограничных слоев

Межфазные границы существуют только при наличии в системе нескольких фаз: они определяют форму и строение поверхностного слоя — переходной области от одной фазы к другой. Явления, происходящие на поверхности раздела фаз, называют поверхностными. К ним относятся поверхностное натяжение, адсорбция, смачивание. Охарактеризуем их.

5.3.1. Поверхностное натяжение

На границе жидкости с собственным паром (равно как и с другими газами) в поверхностном слое возникает *силовое поле*, вызванное нескомпенсированностью межмолекулярных сил взаимодействия. Действительно, каждая молекула во внутренних слоях жидкости в статическом состоянии подвергается одинаковому воздействию других молекул, окружающих ее со всех сторон. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия здесь уравниваются и общая равнодействующая всех сил, действующих на молекулу, равна нулю. В то же время силы межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул жидкости с паром значительно меньше, чем с жидкостью.

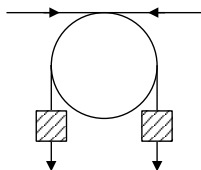


Рис. 3.41. Механический аналог сжатия поверхности под действием поверхностного натяжения

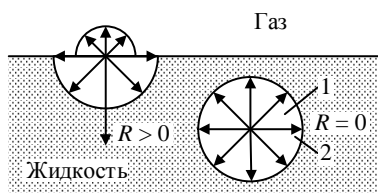


Рис. 3.42. Схема действия межмолекулярных сил внутри жидкости и на ее поверхности: 1 — молекулы; 2 — сфера действия сил; R — равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия; длина стрелок в молекулах характеризует величину сил межмолекулярного взаимодействия

Поэтому общая равнодействующая всех сил притяжения, действующих на молекулу в поверхностном слое, не равна нулю и направлена вглубь жидкой фазы (рис. 3.41).

В результате этого молекулы на границе с паром стремятся втянуться внутрь жидкости и тем самым сжимают поверхность. Некоторой аналогией поверхностного натяжения в этой интерпретации может служить действие устройства типа блока (рис. 3.42), преобразующего силу тяжести в силу горизонтального натяжения (сжатия).

Если увеличить поверхность раздела фаз, то увеличивается избыточная (нескомпенсированная) поверхностная энергия, которая является причиной поверхностного натяжения. Это связано с тем, что на увеличение поверхности должна быть затрачена работа, которая расходуется на «вытаскивание» молекул из глубины на поверхность. Так как величина избыточной энергии зависит от природы вещества, обуславливающей прочность межмолекулярных связей, ее относят к единице поверхности (S).

Работа, затраченная на образование 1 м^2 поверхности при обратимом изотермическом процессе, или эквивалентная ей свободная энергия (G), приходящаяся на 1 м^2 поверхности, называется *поверхностным натяжением* (σ):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{PT}, \text{ [Дж/м}^2\text{]}. \quad (3.66)$$

Таким образом,

$$G_S = \sigma S, \quad (3.67)$$

где G_S — энергия Гиббса (свободная энергия поверхности).

Таблица 3.11

**Поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия)
некоторых веществ на границе с воздухом**

Вещество	$T, \text{ К}$	$\sigma, \text{ мДж/м}^2$	Вещество	$T, \text{ К}$	$\sigma, \text{ мДж/м}^2$
Гелий (ж)	3	0,22	B_2O_3 (ж)	1 173	80
Азот (ж)	80	8,27	Al_2O_3 (ж)	2 353	700
Аммиак (ж)	283	24,25	Al_2O_3 (тв)	2 123	905
Гексан	298	17,90	Кварцевое стекло (тв)	298	740
Этанол	298	22,10	MgO (тв)	298	1 000
Тетрахлорид углерода	298	25,02	NaCl (ж)	1 074	114
Бензол	298	28,20	Na_2SO_4 (ж)	1 157	196
Сероуглерод	298	31,50	Свинец (ж)	623	442
Муравьиная кислота	298	36,60	Серебро (ж)	1 273	920
Анилин	298	43,20	Серебро (тв)	1 023	1 140
Вода	298	71,95	Медь (ж)	1 393	1 270
Лед	270	120,00	Медь (тв)	1 373	1 430
Ртуть	298	473,50	Алюминий (тв)	298	1 909
			Железо (тв)	298	3 959
			Вольфрам (тв)	298	6 814
			Алмаз (грань 111)	298	11 400

Так как поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, то оно ими и обусловлено. Чем сильнее межмолекулярные связи в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Отсюда следует, что поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей. Большим поверхностным натяжением обладают вещества, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода.

В табл. 3.11 приведены значения поверхностного натяжения некоторых веществ на границе с воздухом, из которой видно, что из жидкостей наибольшим поверхностным натяжением обладает ртуть, $\sigma = 473,5$ мДж/м².

5.3.2. Адсорбция

Дифференцирование уравнения (3.67) по σ и S дает

$$dG = S \cdot d\sigma + \sigma \cdot dS. \quad (3.68)$$

Так как все процессы самопроизвольно протекают только в направлении уменьшения энергии Гиббса G (свободной энергии), то это в соответствии с уравнением (3.68) возможно как за счет уменьшения поверхностного натяжения (первый член правой части уравнения), так и за счет сокращения поверхности раздела фаз (второй член уравнения (3.68)). К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция.

Адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Из сказанного следует, что адсорбция может происходить в многокомпонентных системах и что при перераспределении компонентов в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает поверхностное, или межфазное, натяжение. Так происходит, например, адсорбция из водных растворов слабополярных молекул. Накопление их в поверхностном слое приводит к снижению поверхностного натяжения воды.

Растворенные вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными*. Чаще всего поверхностно-активные вещества в чистом виде имеют меньшее поверхностное натяжение. Так как у большинства органических веществ поверхностное натяжение меньше, чем у воды, то они по отношению к воде поверхностно-активны.

Термин «поверхностно-активные вещества» (ПАВ) обычно применяют к специфическим веществам, обладающим очень большой поверхностной активностью по отношению к воде, что является следствием их особого строения. Молекулы ПАВ имеют неполярную (углеводородную) часть и полярную, представленную функциональными группами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и др. Углеводородные радикалы выталкиваются из воды на поверхность, и их величина адсорбции всегда положительна ($\Gamma > 0$). ПАВ типа обычных мыл (олеат натрия) в концентрации 10^{-3} моль/л понижают σ воды при 298 К с 72,5 до 30 мДж/м². Это значит, что в определенной толщине поверхностного слоя концентрация ПАВ в $3 \cdot 10^4$ раз (т. е. в десятки тысяч раз) превышает концентрацию ПАВ в объеме раствора.

Примером поверхностно-инактивных веществ по отношению к воде являются неорганические соли, которые сильно гидратируются. Они взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. Вследствие этого они имеют отрицательную величину адсорбции ($\Gamma < 0$). При добавлении неорганических солей к воде поверхностное натяжение повышается, но в связи с тем, что адсорбция соли отрицательна, т. е. на поверхность предпочтительнее переходит растворитель (вода), поверхностное натяжение раствора с увеличением концентрации поверхностно-инактивных веществ растет медленно (рис. 3.43).

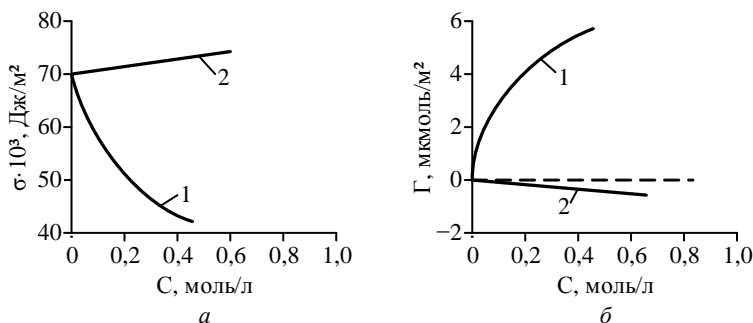


Рис. 3.43. Зависимость поверхностного натяжения (а) и гиббсовской адсорбции (б) от концентрации водного раствора поверхностно-активного (1) и инактивного (2) вещества:
1 — додециламин; 2 — сульфат натрия

Здесь функция $\Gamma = f(C)$ построена на основании данных о зависимости поверхностного натяжения от концентрации с использованием основного фундаментального уравнения адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right), \text{ моль/м}^2, \quad (3.69)$$

где $d\sigma/dC$ — градиент поверхностного натяжения.

В однокомпонентной системе при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которое часто называют *автоадсорбцией*.

Хотя адсорбция происходит на границе раздела фаз, принято более плотную фазу (фазу, определяющую форму поверхности) называть *адсорбентом*. Адсорбент может быть твердым и жидким. Вещество, которое перераспределяется и поэтому обычно находится в газообразной или жидкой фазе, называется *адсорбатом*. Таким образом, адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называют *десорбцией*.

В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз, которое придает определенную специфику явлению адсорбции, различают адсорбцию газов на твердых адсорбентах, адсорбцию растворенных веществ на границах «твердое тело — жидкость» и «жидкость — жидкость», а также адсорбцию на границе «жидкий раствор — газ».

5.3.3. Смачивание

В отличие от жидкостей, для измерения поверхностного натяжения твердых тел (и последующего расчета адсорбции) не существует прямых методов. Величина поверхностного натяжения твердых тел различна, но всегда больше, чем у жидкостей. Поверхностное натяжение измеряют косвенными методами или рассчитывают на основе современной теории кристаллической решетки.

Поверхностное натяжение твердого тела также может быть понижено. Это происходит при смачивании и адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности.

Смачивание — это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздухом). Степень смачивания количественно характеризуется косинусом краевого угла (угла смачивания), или просто краевым углом (углом смачивания).

При нанесении небольшого количества жидкости, например капли, на поверхность другой жидкости, имеющей большую плотность, или на поверхность твердого тела можно наблюдать два процесса, если приводимые в контакт вещества взаимно нерастворимы. В одном случае нанесенная жидкость остается на поверхности другой фазы в виде капли, приняв-

шей при установившемся равновесии определенную форму. В другом случае капля растекается по поверхности. Рассмотрим первый процесс, когда капля не растекается полностью по поверхности другого тела.

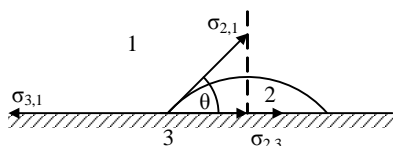


Рис. 3.44. Смачивание на границе раздела трех фаз:
1 — воздух; 2 — жидкость;
3 — твердая поверхность

Поверхностная энергия уменьшается за счет снижения площади поверхности. Растеканию препятствуют силы внутри капли. Их действие направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно $\sigma_{2,1}$ (силы гравитации не учитываются). Угол θ , образованный касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, имеющий вершину на линии раздела трех фаз, называется *краевым углом*, или *углом смачивания*.

Так как поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящуюся на единицу площади, или как силу, действующую на единицу длины, то все рассмотренные составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил. При равновесии между ними соблюдается следующее соотношение:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cos \theta. \quad (3.70)$$

Полученное соотношение называется *законом Юнга*. Отсюда количественную характеристику смачивания как косинус краевого угла можно выразить через поверхностные межфазные натяжения:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}}. \quad (3.71)$$

При выводе закона Юнга предполагается взаимное равновесие между всеми фазами. Отсюда следует, что в результате установления равновесия между парами жидкости и поверхностью твердого тела на последней формируется адсорбционная пленка, снижающая поверхностное натяжение твердого тела. Иными словами, смачивают твердую поверхность

только те жидкости, которые понижают поверхностное натяжение твердого тела. Учет такого изменения поверхностного натяжения с большей строгостью позволяет использовать закон Юнга.

Чем меньше угол θ и соответственно больше $\cos\theta$, тем лучше смачивается поверхность. При остром угле θ , т. е. при $\cos\theta > 0$, поверхность считают хорошо смачиваемой данной жидкостью. Если угол θ тупой, т. е. $\cos\theta < 0$, то по отношению к данной жидкости поверхность смачивается плохо (часто говорят «не смачивается»). Таким образом, границей между смачиваемостью и несмачиваемостью является угол $\theta = 90^\circ$, или $\cos\theta = 0$.

Разные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу (она сильнее с ним взаимодействует) и имеет меньшее поверхностное натяжение.

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно сопоставление проводят с водой. Если между нанесенными на поверхность водой и неполярным углеводородом краевой угол меньше 90° со стороны воды, то поверхность называют *гидрофильной* или *олеофобной*. Если же краевой угол меньше 90° со стороны неполярного углеводорода, то поверхность будет *олеофильной* или *гидрофобной*. Гидрофильную поверхность имеют, например, оксиды и гидроксиды металлов, силикаты, сульфаты, карбонаты. Гидрофобной поверхностью обладают органические соединения с большим содержанием углеводородных групп, сульфиды металлов и др.

* * *

В общем случае для любых систем энергия Гиббса G складывается из энергии, определяемой массой вещества, G_m и поверхностной энергии G_S :

$$G = G_m + G_S. \quad (3.72)$$

У большинства макронеоднородных систем (условно размер фазы более 10^{-1} см) поверхность S , приходящаяся на единицу массы вещества, очень мала. Поэтому в таких случаях слагаемым G_S в уравнении (3.72) можно пренебречь.

Однако если поверхность раздела фаз очень велика, то слагаемым G_S пренебрегать нельзя. При этом чем больше поверхность, тем больше вклад в общее значение энергии Гиббса вносится слагаемым G_S . Это прежде всего относится к дисперсным системам, в которых размер частиц дисперсной (сильно раздробленной) фазы может колебаться от 10^{-1} до 10^{-7} см, что резко увеличивает суммарную поверхность раздела. Именно в таких системах поверхностные явления, рассмотренные выше, имеют

принципиальное значение. Приведем пример. Предположим, в гетерогенной системе «жидкость — твердое тело» вторая фаза представляет собой кубик с длиной ребра 1 см (один кубический сантиметр вещества). Общая поверхность раздела с жидкой фазой составит в этом случае 6 см. Теперь распилим этот кубик на кубики с длиной ребра 1 мм, т. е. по 10^{-1} см. Тогда суммарная поверхность раздела составит $6 \cdot 10^1$ см², т. е. 60 см². Если подобное деление продолжать дальше, то при длине ребра кубика 10^{-7} см общая площадь раздела фаз составит $6 \cdot 10^7$ см², т. е. 60 га.

Поверхностные явления и дисперсные системы как часть физической химии являются сегодня предметом изучения самостоятельной химической дисциплины — коллоидной химии.

Вопросы для самоконтроля

1. На каком расстоянии друг от друга находятся частицы в газе, жидкости и твердом теле?
2. Почему жидкости практически несжимаемы, в отличие от газов?
3. Для какого состояния характерен дальний порядок расположения частиц?
4. Что такое анизотропия свойств, для какого состояния вещества она характерна?
5. Сформулируйте закон Авогадро.
6. Чему равен молярный объем газа при нормальных условиях?
7. Чем различаются нормальные и стандартные условия?
8. Что такое идеальный газ?
9. Какими законами описывается состояние идеального газа?
10. В каком интервале давлений состояние реального газа можно описать с использованием законов, справедливых для идеального газа?
11. Что такое парциальное давление газа?
12. Что такое критическое состояние?
13. Чем отличается пар от газа?
14. Какое уравнение называется уравнением состояния?
15. Для каких газов и при каких условиях применимо уравнение Менделеева — Клайперона?
16. Как выглядит уравнение Ван-дер-Ваальса?
17. Как выглядит уравнение связи универсальной газовой постоянной с критическими параметрами?
18. Что такое вязкость газа?
19. В каких единицах измеряется вязкость, какова ее размерность?
20. Что такое диффузия? Назовите виды диффузии.
21. Назовите принципы кинетической теории газов.
22. Что такое давление с точки зрения кинетической теории газов?

23. Как связана постоянная Больцмана с универсальной газовой постоянной?
24. Какой порядок расположения частиц отсутствует в жидкости?
25. Какое давление называют насыщенным давлением пара жидкости?
26. Когда жидкость закипает?
27. Чем отличаются полярные жидкости от неполярных?
28. Что такое жидкокристаллическое состояние?
29. Какие свойства характерны только для жидкокристаллического состояния?
30. Назовите наиболее часто используемые свойства жидкокристаллического состояния.
31. Чем отличается кристаллическое состояние твердого тела от стеклообразного?
32. Что такое дефект кристаллической решетки?
33. Назовите наиболее часто встречающиеся дефекты кристаллической решетки.
34. Что такое элементарная ячейка?
35. Какие параметры характеризуют элементарную ячейку?
36. Сколько видов элементарной ячейки различают?
37. Какие типы кристаллов различают?
38. Почему твердые тела способны проводить электрический ток?
39. Какие частицы переносят электричество в твердых телах?
40. Что такое твердые электролиты?
41. Что такое полупроводники?
42. Что такое зона (проводимости, запрещенная, валентная)?
43. Какие виды примесных полупроводников наиболее часто используют?
44. Назовите самые часто встречающиеся виды атомных дефектов.
45. Что такое дислокация?
46. Назовите наиболее часто используемые аморфные материалы.
47. Что такое карбоцепной (гетероцепной) полимер?
48. Какое состояние полимера называют кристаллическим?
49. Какое состояние полимера называют высокоэластичным?
50. Дайте определения фазы, компонента, степени свободы.
51. Что представляет собой тройная точка на однокомпонентной диаграмме состояния?
52. Что такое поверхностное натяжение и от чего оно зависит?
53. Какой процесс называют адсорбцией?
54. Какое строение имеют поверхностно-активные вещества?
55. Чем отличается гидрофобная поверхность от гидрофильной?

Библиографический список

- Борнацкий И. И.* Основы физической химии : учеб. для металлург. техникумов. – 3-е изд., испр. и доп. – М. : Металлургия, 1979. – 239 с.
- Бартенёв Г. М., Френкель С. Я.* Физика полимеров. – Л. : Химия, 1990. – 432 с.
- Браун Г., Уолкен Дж.* Жидкие кристаллы и биологические структуры / пер. с англ. А. А. Веденова ; под ред. Я. М. Варшавского. – М. : Мир, 1982. – 198 с.
- Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения : в 2 ч. / пер. с англ. А. Р. Кауля, И. Б. Куценка ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Мир, 1988.
- Гиллести Р.* Геометрия молекул. – М. : Мир, 1975. – 272 с.
- Глинка Н. Л.* Общая химия : учеб. пособие / под ред. А. И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М. : Интеграл-пресс, 2003. – 728 с.
- Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С.* Физическая химия. – М. : Высш. шк., 1990. – 416 с.
- Коровин Н. В.* Общая химия : учеб. для техн. направлений и специальностей вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Высш. шк., 2000. – 558 с.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия : учебник : в 3 ч. / пер. с англ. С. С. Чуранова ; под ред. К. В. Астахова. – М. : Мир, 1969.
- Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 560 с.
- Николаев Л. А., Тулупов В. А.* Физическая химия. – М. : Высш. шк., 1964. – 442 с.
- Пресс И. А.* Основы общей химии. – СПб. : Лань, 2012. – 496 с.
- Рэмсден Э. Н.* Начала современной химии : справ. изд. / пер. с англ. ; под ред. В. И. Барановского [и др.]. – Л. : Химия, 1989. – 784 с.
- Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. – М. : Высш. шк., 2001. – 527 с.
- Физическая химия* : учеб. для вузов : в 2 кн. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.] ; под ред. К. С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2001. – Кн. 1 : Строение вещества. Термодинамика. – 512 с.

Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство : учеб. пособие для вузов / под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – 880 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М. : Химия, 1984. – 484 с.

Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика. – М. : Мир, 1989. – 496 с.

Хмельницкий Р. А. Физическая и коллоидная химия. – М. : Высш. шк., 1988. – 400 с.

Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. – М. : Химия, 1982. – 320 с.

Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия : учеб. пособие для вузов : в 2 т. / пер. с англ. ; под ред. В. П. Зломанова. – М. : Мир, 2009. – Т. 1. – 679 с.

*Валентин Митрофанович КАМЫШОВ,
Елена Геннадьевна МИРОШНИКОВА,
Владимир Петрович ТАТАУРОВ*

СТРОЕНИЕ И СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

Редакция
естественнонаучной литературы

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 03.11.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 14,75. Тираж 30 экз.

Заказ № 963-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.