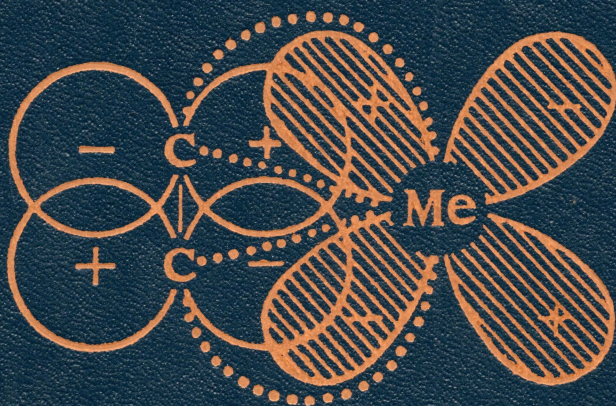


М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ
С. И. ДРАКИН

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Периоды	Ряды	Г Р У				
		I	II	III	IV	V
1	1	(H)				
2	2	Li ³ литий ¹ 6,941 ₂	Be ⁴ бериллий ² 9,01218 ₂	B ⁵ бор ³ 10,81 ₂	C ⁶ углерод ⁴ 12,011 ₂	N ⁷ азот ⁵ 14,0067 ₂
3	3	Na ¹¹ натрий ¹ 22,98977 ₂	Mg ¹² магний ² 24,305 ₂	Al ¹³ алюминий ³ 26,98154 ₂	Si ¹⁴ кремний ⁴ 28,086 ₂	P ¹⁵ фосфор ⁵ 30,97376 ₂
4	4	K ¹⁹ калий ¹ 39,098 ₂	Ca ²⁰ кальций ² 40,08 ₂	Sc ²¹ скандий ² 44,9559 ₂	Ti ²² титан ² 47,90 ₂	V ²³ ванадий ² 50,9414 ₂
	5	Cu ²⁹ медь ¹ 63,546 ₂	Zn ³⁰ цинк ² 65,38 ₂	Ga ³¹ галлий ² 69,72 ₂	Ge ³² германий ² 72,59 ₂	As ³³ мышьяк ² 74,9216 ₂
5	6	Rb ³⁷ рубидий ¹ 85,4678 ₂	Sr ³⁸ стронций ² 87,62 ₂	Y ³⁹ иттрий ² 88,9059 ₂	Zr ⁴⁰ цирконий ² 91,22 ₂	Nb ⁴¹ ниобий ² 92,9064 ₂
	7	Ag ⁴⁷ серебро ¹ 107,868 ₂	Cd ⁴⁸ кадмий ² 112,40 ₂	In ⁴⁹ индий ² 114,82 ₂	Sn ⁵⁰ олово ² 118,69 ₂	Sb ⁵¹ сурьма ² 121,75 ₂
6	8	Cs ⁵⁵ цезий ¹ 132,9054 ₂	Ba ⁵⁶ барий ² 137,34 ₂	La ⁵⁷ лантан ² 138,9055 ₂		
				Ce ⁵⁸ церий ² 140,12 ₂	Pr ⁵⁹ празеодим ² 140,9077 ₂	Nd ⁶⁰ неодим ² 144,24 ₂
				Tb ⁶⁵ тербий ² 158,9254 ₂	Dy ⁶⁶ диспрозий ² 162,50 ₂	Ho ⁶⁷ гольмий ² 164,9304 ₂
	9	Au ⁷⁹ золото ¹ 196,9665 ₂	Hg ⁸⁰ ртуть ² 200,59 ₂	Tl ⁸¹ таллий ² 204,37 ₂	Pb ⁸² свинец ² 207,2 ₂	Bi ⁸³ висмут ² 208,9804 ₂
7	10	Fr ⁸⁷ франций ¹ [223] ₂	Ra ⁸⁸ радий ² 226,0254 ₂	Ac ⁸⁹ актиний ² [227] ₂		
				Th ⁹⁰ торий ² 232,0381 ₂	Pa ⁹¹ протактиний ² 231,0359 ₂	U ⁹² уран ² 238,029 ₂
				Bk ⁹⁷ берклий ² [247] ₂	Cf ⁹⁸ калифорний ² [251] ₂	Es ⁹⁹ эйнштейний ² [254] ₂
	11					

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

П П Ы			
VI		VII	VIII
		1 Н водород 1,0079	2 He гелий 4,00260
8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,99840		10 Ne неон 20,179
16 S сера 32,06	17 Cl хлор 35,453		18 Ar аргон 39,948
24 Cr хром 51,996	25 Mn марганец 54,9380	26 Fe железо 55,847	27 Co кобальт 58,9332
34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904	28 Ni никель 58,70	
42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций 98,9062	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,9055
52 Te теллур 127,60	53 I йод 126,9045		46 Pd палладий 106,4
			36 Kr криптон 83,80
			54 Xe ксенон 131,30

61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25
68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,9342	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,207	76 Os осмий 190,22	77 Ir иридий 192,2
84 Po полоний [209]	85 At астат [210]		78 Pt платина 195,09
			86 Rn радон [222]

93 Np нептуний 237,0482	94 Pu плутоний [244]	95 Am америций [243]	96 Cm кюрий [247]
100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобеллий [255]	103 Lr лоуренсий [256]

М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ, С. И. ДРАКИН

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

(ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ)

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
химических
и химико-технологических
специальностей
вузов



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1978

54
К 21
УДК 54

Рецензент: проф. В. М. Грязнов (Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы)

К 21 Карапетьянц М. Х.], Дракин С. И.
Строение вещества. Учеб. пособие для вузов.
Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Выш. школа», 1978.
304 с. с ил.

Изложены современные представления о строении атомов, молекул, кристаллов и о природе химической связи; рассмотрены методы изучения структуры веществ.

Настоящий курс изложен таким образом, что он может предшествовать курсу общей и неорганической химии или проходить одновременно с ним, что способствует повышению уровня знаний по неорганической химии и более углубленному изучению органической и аналитической химии.

Задачей данного руководства явилось изложение основных законов, понятий и представлений. Математический аппарат книги доступен читателю, знакомому только с началами математического анализа. Ряд вопросов в связи с этим изложен в несколько упрощенном виде.

К $\frac{20502-001}{001(01)-78}$ 53—77

54

© Издательство «Высшая школа», 1978 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В наше время происходит перестройка научных дисциплин, связанная с осуществлением научно-технической революции. В частности, представления о строении вещества, которые раньше были частью физики и химии, все более обособляются в самостоятельную отрасль знаний со своим математическим аппаратом и научной методологией. Это обусловлено в первую очередь тем, что основным инструментом познания и решения задач в данной области стала квантовая механика. С другой стороны, без теории строения вещества теперь немислимо развитие самых разнообразных областей науки и техники — от астрофизики до сельского хозяйства.

Отмеченные обстоятельства требуют более глубокого, чем ранее, ознакомления студентов-химиков с вопросами строения вещества на первом курсе вузов. С этой целью написана данная книга. В ней изложены современные представления о строении атомов, молекул, кристаллов и природе химической связи; рассмотрены некоторые методы исследования структуры. При изложении методов структурного исследования основное внимание уделено газовой электронографии. Это сделано по двум причинам. Во-первых, электронография, использующая дифракцию электронов, на наш взгляд, является наиболее яркой иллюстрацией представления о волновых свойствах материальных частиц, лежащего в основе квантовой механики. Во-вторых, теорию этого метода (в отличие от других) можно изложить доступно для первокурсника с полным выводом рабочего уравнения и описанием определения (методом проб и ошибок) строения молекул, содержащих довольно много атомов (C_6H_6 , CCl_4 и др.).

Предполагается, что проработка изложенного в данной книге материала будет предшествовать курсу общей и неорганической химии или проходить одновременно с ним. Авторы убеждены, что фактический материал неорганической химии можно полноценно изучить только на основе теории строения вещества и учения об энергетике химических процессов — химической термодинамики*.

Теория строения вещества является, вероятно, наиболее сложной областью современного естествознания; она использует практически

* Сведения об энергетике химических процессов, необходимые для изучения курса неорганической химии, даны в книге М. Х. Карапетьянца «Введение в теорию химических процессов». М., «Высшая школа», 1975.

все достижения физики и грандиозный математический аппарат. Очевидно, многие существенные вопросы не могут быть количественно рассмотрены в книге, предназначенной для читателей, знакомых только с началами математического анализа. Поэтому задачей данного руководства является изложение основных законов, понятий и представлений с показом там, где это доступно, количественной стороны разбираемых вопросов. При использовании математики мы старались избежать громоздких выкладок, и вместе с тем, где это представлялось возможным, дать ключ к более глубокому изучению. Естественно, что ряд вопросов пришлось изложить в несколько упрощенном виде.

Поскольку чтение книги может предшествовать изучению вузовского курса химии, здесь пришлось рассмотреть некоторые обычно разбираемые в этом курсе вопросы (степени окисления элементов и кислотно-основные свойства соединений, общие сведения о комплексообразовании и др.). Этот материал изложен предельно кратко. Необходимо было также сообщить ряд сведений из области физики; они даны в приложениях в конце книги. В приложения также вынесены выводы некоторых соотношений и сведения, которые могут быть опущены при первоначальном ознакомлении с разбираемыми вопросами.

Авторы признательны профессору В. М. Грязнову за ценные замечания, сделанные им при ознакомлении с рукописью.

Настоящее третье издание значительно переработано и дополнено. Авторы будут благодарны читателям за отзывы и предложения по улучшению книги.

ЧАСТЬ I

СТРОЕНИЕ АТОМА

ВВЕДЕНИЕ

1. Атомы. Последним известным в настоящее время пределом делимости вещества являются *элементарные частицы* — протоны, нейтроны и др. За последние десятилетия благодаря появлению мощных ускорителей и тщательному исследованию состава космических лучей стало известно около 200 видов элементарных частиц и рассматривается вопрос об их строении, в связи с чем вместо термина «элементарные частицы» иногда пользуются выражением «фундаментальные частицы». *Атомами* называют наиболее простые электрически нейтральные системы, состоящие из элементарных частиц. Более сложные системы — *молекулы* — состоят из нескольких атомов. Химикам приходится иметь дело с атомами, образующими *вещества*, — атомами химических элементов; они представляют наименьшие частицы химических элементов, являющиеся носителями их химических свойств.

Атом состоит из положительного *ядра*, содержащего *протоны* и *нейтроны*, и движущихся вокруг ядра *электронов**. Многие из атомов *устойчивы*, — они могут существовать сколь угодно долго. Известно, однако, и большое число *радиоактивных* атомов, которые спустя некоторое время превращаются в другие атомы в результате изменений, происходящих в ядре.

Число электронов в нейтральных атомах равно положительному заряду ядра (выраженному в единицах элементарного заряда); заряд ядра равен по величине и противоположен по знаку сумме зарядов электронов. При удалении одного или нескольких электронов от атома образуется положительный ион, при присоединении электрона — отрицательный ион.

Число электронов в атоме, а следовательно, положительный заряд ядра определяет поведение атомов в химических реакциях.

* Существуют атомы, образованные из позитрона и электрона (позитроний), из протона и мезона (мезоатомы) и др. Время жизни этих атомов составляет менее миллионной доли секунды.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Заряд ядра определяет положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева: порядковый номер элемента в периодической системе равен заряду ядра атома элемента (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

Идея о том, что все тела состоят из предельно малых и далее неделимых частиц — атомов, широко обсуждалась еще до нашей эры древнегреческими философами. Современное представление об атомах как мельчайших частицах химических элементов, способных связываться в более крупные частицы — молекулы, из которых состоят вещества, было впервые высказано М. В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии»; эти взгляды он пропагандировал на протяжении всей своей научной деятельности. Современники не обратили должного внимания на работы М. В. Ломоносова, хотя они были опубликованы в изданиях Петербургской Академии наук, получаемых всеми крупными библиотеками того времени. В начале XIX в. Дальтон (Англия) использовал менее совершенные представления об атомно-молекулярном строении вещества (в частности, в отличие от М. В. Ломоносова он не допускал возможности образования молекул из одинаковых атомов) для объяснения соотношений, в которых вещества вступают в реакции друг с другом (эти данные во времена М. В. Ломоносова не были известны). Дальтон ввел представление об относительных массах атомов (атомных весах) и указал на необходимость точного определения этих величин. Работы Дальтона спустя несколько лет после их опубликования привлекли внимание большого числа исследователей; с этого времени началось широкое использование атомно-молекулярных представлений в химии и физике.

2. Число Авогадро. Число атомов в одном грамме атоме любого элемента называется *числом Авогадро*; эта константа обозначается N_0 . Точные измерения показывают, что $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ г-атом⁻¹.

Таково же число молекул в грамм-молекуле любого индивидуального вещества. Эта величина, выражающая отношение массы грамма к $1/12$ массы атома C^{12} , является одной из наиболее важных в химии и физике *универсальных постоянных*; она не зависит от природы вещества и его агрегатного состояния.

Число Авогадро может быть найдено различными, совершенно независимыми друг от друга способами, которых в настоящее время известно около 60. Мы разберем два из них — один из наиболее наглядных и один из наиболее точных.

1. При распаде некоторых радиоактивных элементов испускаются α -частицы — ядра атомов гелия. Встречая на своем пути какое-либо вещество, они тормозятся в нем и, присоединяя к себе два электрона, превращаются в атомы гелия. Количество выделяющегося при этом гелия невелико, но его можно определить при помощи микрометодов. Так, было найдено, что из 1 г радия (содержащего продукты распада) образуется 159 мм³ гелия в год или $5,03 \cdot 10^{-9}$ см³ He в секунду.

α -Частица, из которой образуется атом гелия, обладает энергией, достаточной для того, чтобы произвести эффект, видимый глазом. Например, при попадании α -частицы на экран, покрытый сульфидом цинка, наблюдается вспышка света (сцинтилляция), которую можно увидеть в лупу; это используется для счета α -частиц. Имеются и дру-

гие способы наблюдения и счета α -частиц. Таким образом, можно считать, сколько α -частиц испускается очень малым, но строго определенным количеством радиоактивного вещества. Поскольку каждая α -частица превращается в атом гелия, из этих данных можно рассчитать, сколько атомов гелия получается из 1 г радиоактивного препарата, а зная объем образовавшегося гелия, легко найти число атомов, содержащихся в 22,4 л гелия, измеренного при нормальных условиях. Молекула гелия одноатомна, и количество атомов в грам-молекулярном объеме этого газа равно числу молекул — числу Авогадро. Такие измерения впервые были произведены Резерфордом с сотрудниками в 1911 г. Они нашли $N_0 = 6,1 \cdot 10^{23}$, что довольно близко к установленному в настоящее время значению.

2. Число Авогадро может быть также найдено с помощью величины заряда электрона — фундаментальной константы, знание которой необходимо для теории строения вещества.

Точное определение заряда электрона было впервые осуществлено в 1909—1914 гг. Милликенom (США).

Схема установки, сконструированной Милликенom, изображена на рис. 1. Основной ее частью являлся электрический конденсатор, состоящий из латунных пластин 1 и 2, который находился в металлической камере 3, заключенной в термостат 4. При помощи распылителя 5 в камере создавался туман из маленьких капель масла. Через отверстие 6 в верхней пластине капли могли попадать в конденсатор. За их движением между пластинами конденсатора можно было наблюдать в зрительную трубу 7. Освещение находящегося в приборе воздуха рентгеновскими лучами (их источником служила трубка 10) вызывало ионизацию; образующиеся в результате этого свободные электроны (или положительные ионы) попадали на капли масла, и капли получали электрический заряд e_k . Изменяя напряжение на пластинах конденсатора, можно было подобрать такое его значение, при котором сила электрического поля уравновешивала силу тяжести заряженной капли, и она оставалась неподвижной в поле зрения. Тогда

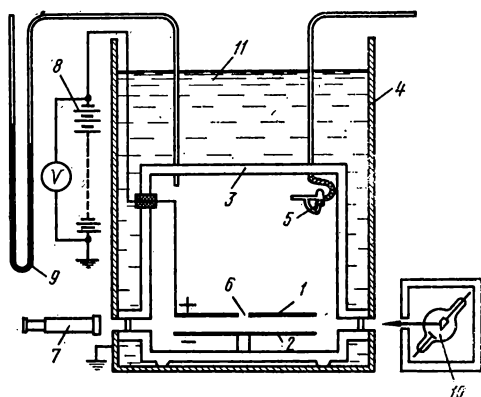


Рис. 1. Схематическое изображение установки Милликана для измерения заряда электрона:

1, 2 — пластины конденсатора; 3 — металлическая камера; 4 — термостат; 5 — распылитель масла; 6 — отверстие в пластине; 7 — зрительная труба; 8 — батарея аккумуляторов; 9 — манометр; 10 — рентгеновская трубка; 11 — термостатирующая жидкость (керосин)

$$mg = e_k E,$$

(1.1)

где m — масса капли; g — ускорение силы тяжести; E — напряженность электрического поля. Для плоского конденсатора

$$E = V/d, \quad (1.2)$$

где V — приложенное к пластинам напряжение; d — расстояние между пластинами. Из (1.1) и (1.2) следует, что

$$e_K = mgd/V; \quad (1.3)$$

отсюда, зная массу капли, можно было найти величину e_K (масса капли может быть определена по скорости ее падения в воздухе в отсутствие электрического поля).

Милликен обнаружил, что заряды капель всегда бывают кратными некоторой величине e ; заряд, меньший e , не наблюдается. Это можно было объяснить тем, что капля может захватывать один, два и т. д. электрона (или иона), но никогда не присоединяет долю электрона, так как электрон неделим. Отсюда наименьший заряд капли — это заряд электрона.

Проделав большое число измерений заряда электрона, Милликен получил значение $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.

Впоследствии эта величина была определена более точно; в настоящее время известно, что $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. $= 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Таково значение этой чрезвычайно важной для физики и химии постоянной. С ее помощью можно найти, в частности, и число Авогадро.

Действительно, согласно закону Фарадея, для выделения одного грамм-эквивалента вещества при электролизе необходимо пропустить через раствор один фарадей электричества, равный 96 485 Кл. В частности, такое количество электричества необходимо для того, чтобы из соляной кислоты выделить 1,008 г водорода и 35,453 г хлора. Поскольку при электролизе раствора HCl происходит разряд ионов H^+ и Cl^- , каждый из которых несет заряд, равный по величине заряду электрона, то очевидно, что деление фарадея электричества на величину заряда электрона покажет, сколько атомов содержится в 35,453 г хлора, или в 1,008 г водорода, или вообще в грамм-атоме любого элемента, т. е. даст число Авогадро; следовательно,

$$N_0 = F/e, \quad (1.4)$$

где F — число Фарадея. Отсюда*

$$N_0 = 96\,485 / (1,602 \cdot 10^{-19}) = 6,023 \cdot 10^{23}.$$

Число Авогадро огромно. Представим, что мы собрали число горошин, равное числу Авогадро. Если принять объем горошины равным $0,3 \text{ см}^3$, то такое число горошин займет объем $0,3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,8 \times$

* Теория описанных здесь методов определения числа Авогадро дана в несколько упрощенном виде. Желая ознакомиться со всеми деталями экспериментов и расчетов могут найти их в книгах: Р. М и л л и к е н. Электроны (+ и —), протоны, фотоны, нейтроны и космические лучи. Гос. научн.-техн. изд. НКПТ СССР, 1939; Э. Г у г г е н г е й м и Дж. П р у. Физико-химические расчеты. М., ИЛ, 1958, с. 40—45, 463—467.

$\times 10^{23} \text{ см}^3 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ км}^3$. Кубический ящик такой вместимости имел бы длину ребра 565 км.

Из того факта, что число Авогадро очень велико, вытекают два важных для химика положения.

1. Даже такие малые количества вещества, которые едва различимы в оптический микроскоп, содержат очень много атомов. Поэтому вещество макроскопически представляется нам сплошным.

2. Любое, даже самое чистое вещество всегда содержит в качестве примесей некоторое количество атомов различных элементов. В настоящее время невозможно получить в заметных количествах вещество такой чистоты, чтобы в нем не было ни одного атома примесей. Сейчас получают некоторые вещества (кремний, германий и др.) с содержанием примесей $10^{-6}\%$, а в некоторых случаях даже 10^{-7} — $10^{-8}\%$. Но даже в таких сверхчистых материалах содержатся миллиарды атомов примеси на грамм.

3. **Массы и размеры атомов.** Зная число Авогадро, можно найти массу любого атома в граммах и оценить размеры атомов. Масса атома m находится делением грамм-атомного веса* A на число Авогадро: $m = A/N_0$. Поэтому для атома водорода, например,

$$m_{\text{H}} = 1,008/6,023 \cdot 10^{23} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

для атома урана с массой 238

$$m_{\text{U}} = 238/6,023 \cdot 10^{23} = 3,95 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

Если мы разделим объем, занимаемый грамм-атомом простого вещества в твердом состоянии, на число Авогадро, то найдем объем v , приходящийся на 1 атом. Приблизительно можно рассматривать атом как шар, вписанный в куб объемом v . Поскольку в твердых телах атомы находятся достаточно близко друг к другу, такое приближение не даст очень большой ошибки. Тогда диаметр атома можно найти, если извлечь кубический корень из объема, приходящегося на 1 атом. Произведем такой расчет для атома меди.

Плотность меди равна $8,93 \text{ г/см}^3$; поэтому объем грамм-атома меди составляет $63,55/8,93 = 7,12 \text{ см}^3$, откуда

$$v_{\text{Cu}} = 7,12/6,023 \cdot 10^{23} = 1,182 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \text{ и}$$

$$d_{\text{Cu}} \approx \sqrt[3]{v_{\text{Cu}}} = \sqrt[3]{1,182 \cdot 10^{-23}} = 2,28 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Следовательно, радиус атома меди составляет приблизительно $1,14 \times 10^{-8} \text{ см}$.

* Термины «атомный вес», «молекулярный вес» не вполне точны, правильнее было бы говорить «относительная атомная масса», «относительная молекулярная масса». Однако употребление выражений «атомный вес», «молекулярный вес» утвердилось в химической литературе и мы будем пользоваться ими.

Для точного расчета размеров атомов необходимо знать их расположение в кристаллах твердых веществ. Эти сведения дает метод рентгеноструктурного анализа (см. стр. 249—253). Проведенные этим методом исследования показали, что у большинства металлов, в том числе и у меди, расположение атомов такое же, как при плотнейшей упаковке шаров (подробнее см. стр. 256—257). В плотнейшей упаковке шаров объем шаров составляет 74% от объема всего занимаемого ими пространства. Имея эти данные, легко найти точное значение радиуса атома меди в кристалле. Произведем этот расчет.

Объем атома $V_{\text{Cu}} = 1,182 \cdot 10^{-23} \cdot 0,74 = 0,872 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, откуда

$$r_{\text{Cu}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{V_{\text{Cu}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,872 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Как видно, точное значение радиуса атома меди в кристалле не очень сильно отличается от найденной перед этим приблизительной величины.

Нужно отметить, что резкой границы между атомом и окружающим его пространством нет (это обстоятельство будет еще подробно рассматриваться в дальнейшем). Поэтому определенный размер атома можно указать лишь условно. Здесь, говоря о размерах атомов, мы имеем в виду их радиусы в кристаллах простых веществ; радиусом атома при этом считается половина расстояния между ядрами соседних атомов.

Радиусы всех атомов имеют один и тот же порядок величины 10^{-8} см . Поэтому в теории строения вещества удобно пользоваться единицей измерения, равной 10^{-8} см ; эта единица называется *ангстрем* и обозначается бувой \AA . Следовательно $r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$.

Таким образом, атомы очень малы. Миллион атомов меди, расположенных один за другим, образуют цепочку длиной всего лишь 0,26 мм.

4. Составные части атома — электроны и ядро. Как уже указывалось, атомы химических элементов состоят из ядра и движущихся вокруг него электронов. Свойства электронов были изучены после того, как во второй половине прошлого века удалось получить потоки этих частиц. Вначале была измерена величина отношения заряда электрона к его массе e/m_e . Эта величина определяется по отклонению узкого пучка электронов в электрическом и магнитном полях. Впервые такие измерения были проведены в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном (Англия); конструкция использованного им прибора схематически изображена на рис. 2. В настоящее время аналогичные устройства — электронно-лучевые трубки — широко используются (например, в телевизорах). Теория данного метода кратко рассмотрена в приложении 1 (см. стр. 288). С помощью этих экспериментов было найдено $e/m_e = 5,273 \cdot 10^{17} \text{ эл. -ст. ед./г.}$

Величина заряда электрона определяется при помощи метода, который был рассмотрен на стр. 7—8. Зная величины e/m_e и e , можно вычислить массу электрона; оказалось, что $m_e = 0,91095 \cdot 10^{-27} \text{ г}$.

Для наглядности сравним эту величину с массой атома водорода, которую мы вычислили ранее (см. стр. 9):

$$m_e/m_H = (0,9108 \cdot 10^{-27})/(1,674 \cdot 10^{-24}) = 1/1837.$$

Мы видим, что масса электрона весьма мала по сравнению с массой легчайшего атома. Таким образом, ясно, что почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Ядро очень мало; если атом имеет размер порядка 10^{-8} см, то радиусы атомных ядер находятся в пределах 10^{-13} — 10^{-12} см. Будучи заряженными частицами, ядро и электроны создают вокруг себя электрические поля, которые «заполняют» пространство «внутри» атома и простираются за его «пределы». Поле — это такое же материальное образование, как электроны, ядра и другие частицы.

Наличие в атоме ядра было экспериментально установлено в 1909—1911 гг. Резерфордом с сотрудниками (Англия). Исследуя прохождение α -частиц через очень тонкие металлические пластинки, они неожиданно обнаружили, что некоторые α -частицы (приблизительно 1 из 10 000) не проходят через фольгу, а отбрасываются назад. Это можно объяснить только столкновением α -частицы с массивной положительно заряженной частицей — ядром атома.

Ядра атомов состоят из двух видов элементарных частиц — *протонов* и *нейтронов*; представление о таком строении ядра было впервые высказано и обосновано в 1932 г. Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапоном (СССР) и Гейзенбергом (Германия). Протон — ядро атома легкого изотопа водорода ${}^1\text{H}$ — имеет положительный заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона; нейтрон — незаряженная частица. Массы протона и нейтрона почти одинаковы и близки к единице атомного веса. Они больше массы электрона соответственно в 1836,12 и 1838,65 раз. Заряд ядра определяется числом находящихся в нем протонов; сумма числа протонов Z и нейтронов N дает *массовое число* A : $A = Z + N$.

Разновидности элементов, атомы которых имеют одинаковый заряд ядра, но различные массы, называются *изотопами**. Изотопы данного элемента отличаются друг от друга количеством нейтронов в ядрах их атомов.

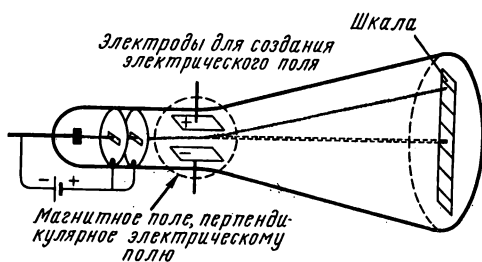


Рис. 2. Схематическое изображение прибора для определения величины e/m для электронов

* В переводе с греческого «изогопы» значит «одинаковоместные» (занимающие одно и то же место в периодической системе).

Глава первая

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Экспериментальным основанием теории строения атома служат данные о спектрах химических элементов. При измерениях длин волн спектральных линий точность 0,001% в настоящее время является обычной; во многих исследованиях она значительно выше. Весьма точно может быть определена также *интенсивность* спектральных линий. Таким образом, наши знания о строении атомов основываются на весьма надежном экспериментальном материале. С рассмотрения этих данных мы начнем изучение строения атома.

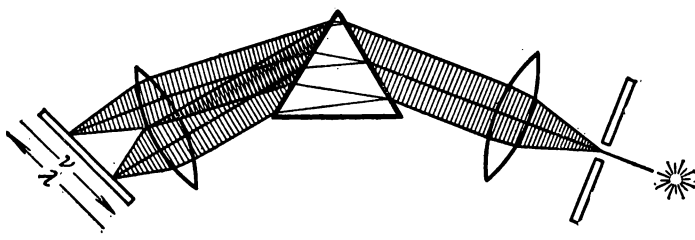


Рис. 3. Схема действия спектрографа

1. Принцип действия спектрографа; виды спектров. В спектрографе пучок света, проходящий через щель, попадает в устройство, которое разлагает излучение на его составляющие и направляет их в разные места фотографической пластинки, соответствующие определенным длинам волн. Для исследования видимого и ультрафиолетового излучения обычно используют *оптические спектрографы*, в которых излучение разлагают пропусканием его через призму из стекла (для видимого света) или из кварца (для ультрафиолетового излучения). Принципиальная схема спектрографа показана на рис. 3. Разложение света призмой обусловлено зависимостью показателя преломления от длины волны света; для большинства сред показатель преломления уменьшается с увеличением длины волны.

Спектры, получаемые разложением испускаемого телами излучения, называются *эмиссионными*. Они бывают *непрерывными*, *линейчатыми* или *полосатыми*. Непрерывный спектр имеет излучение раскаленных твердых и жидких тел. Излучение газов (его можно вызвать нагреванием или электрическим разрядом) дает линейчатый спектр, состоящий из отдельных линий, или полосатый спектр, состоящий из полос*. Применение спектрографов высокой разрешающей способности показывает, что эти полосы состоят из большого числа линий, расположенных очень близко друг к другу. В настоящее время уста-

* Многие газы (H_2 , Cl_2 и др.) при нагревании или действии электрического разряда наряду с линейчатым или полосатым спектром дают также и непрерывное излучение.

новлено, что линейчатый спектр получается от излучения испускаемого атомами, а полосатый — молекулами. Атом каждого элемента и молекула каждого вещества имеет свой характерный спектр, который состоит из совершенно определенного набора линий или полос, отвечающих строго определенным значениям длин волн. В данной главе мы будем рассматривать *атомные спектры*. Примеры таких спектров показаны на рис. 4, на котором помимо шкалы длин волн нанесена шкала волновых чисел* $\bar{\nu}$.

Спектры многих элементов очень сложны. Например, в спектре железа насчитывается свыше пяти тысяч линий. Работа с чувствительной аппаратурой показывает, что многие линии в атомных спектрах состоят из нескольких очень близко расположенных линий — являются *мультиплетами*. Если поместить источник излучения в магнитное поле, то произойдет *расщепление* одиночных линий — вместо одной линии в спектре появится несколько близко расположенных линий (*эффект Зеемана*). Аналогичное явление наблюдается при помещении источника излучения в электрическое поле (*эффект Штарка*).

2. Спектр водорода. Наиболее прост спектр водорода. В видимой области в нем имеются только 4 линии (рис. 4), они обозначаются H_α , H_β , H_γ и H_δ .

В прилегающей к видимой, ультрафиолетовой области имеется еще ряд линий, которые вместе с указанными четырьмя линиями образуют серию (рис. 5), получившую название *серии Бальмера* по имени швейцарского ученого, обнаружившего в 1885 г. что волновые числа $\bar{\nu}$ линий этой серии очень точно выражаются формулой, которую можно записать следующим образом:

$$\bar{\nu} = (R/2^2) - (R/n^2),$$

* Волновым числом $\bar{\nu}$ называется величина, обратная длине волны, $\bar{\nu} = 1/\lambda$, т.е. число волн в одном сантиметре; она характеризует частоту колебаний $\nu = c \bar{\nu}$ (см. приложение 2).

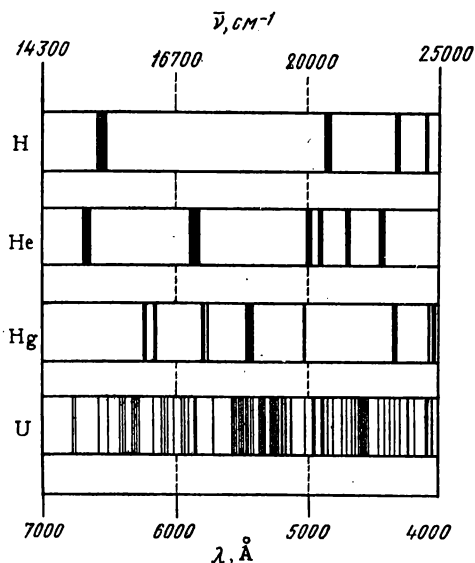


Рис. 4. Схематическое изображение спектров некоторых элементов.

Толщина линий взята различной, чтобы показать их относительную интенсивность; в действительности все линии имеют одну и ту же толщину, соответствующую ширине щели спектрографа. Во избежание загромождения рисунка изображены только наиболее яркие линии

где $R = 109\,678\text{ см}^{-1}$ и $n = 3, 4, 5 \dots$ Входящая в эту формулу константа R называется *постоянной Ридберга*.

Исследование спектра водорода в дальней ультрафиолетовой и в инфракрасной областях обнаружило еще несколько серий линий, названных по имени исследовавших их ученых *сериями Лаймана* (ультрафиолетовая область), *Пашена*, *Бреккета* и *Пфунда* (инфракрасная область). Оказалось, что волновые числа линий в этих сериях выражаются формулами, аналогичными формуле Бальмера, содержащими вместо 2^2 соответственно 1^2 , 3^2 , 4^2 и 5^2 .

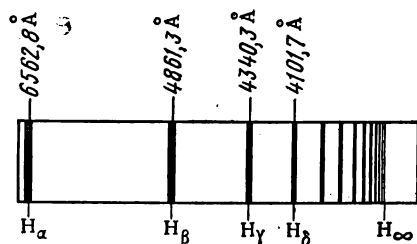


Рис. 5. Атомный спектр водорода в видимой и близкой ультрафиолетовой областях (серия Бальмера)

Таким образом, водородный спектр выражает общая формула

$$\bar{\nu} = (R/n_1^2) - (R/n_2^2), \quad (1.5)$$

где n_1 и n_2 — целые числа; при этом $n_2 > n_1$. Как видно из (1.5), число линий в спектре водорода бесконечно велико (по

краям серий, соответствующим большим значениям n_2 , линии располагаются очень близко друг к другу и становятся трудно различимыми). Итак, большое количество линий, наблюдаемых в спектре водорода, описывается весьма простой зависимостью.

3. Спектры других элементов. Серии линий были обнаружены и в спектрах всех других элементов. Эти спектры являются более сложными потому, что в отличие от спектра водорода серии здесь не располагаются отдельно в различных участках спектра, а накладываются друг на друга; тем не менее по определенным признакам (внешний вид линий — резкий или размытый — «диффузный», способ их возбуждения — дуговой или искровой, мультиплетность, характер расщепления в магнитном и электрическом полях и др.) спектроскописты научились их различать.

В 1889 г. Ридбергом (Швеция) было найдено, что волновые числа линий спектральной серии всегда могут быть выражены как разности двух функций целых чисел n_1 и n_2 :

$$\bar{\nu} = T(n_1) - T(n_2); \quad (1.6)$$

при этом $n_2 > n_1$. Численные значения этих функций называются *спектральными термами**.

Для атома водорода, однозарядного иона гелия He^+ , двухзарядного иона Li^{2+} и других частиц, содержащих только один электрон, спектральные термы выражаются формулой

$$T = RZ^2/n^2. \quad (1.7)$$

Для атома водорода величина $Z = 1$, для однозарядного иона He^+

* Слово «терм» в переводе означает член алгебраического уравнения.

$Z = 2$, для двухзарядного иона Li^{2+} $Z = 3$ и т. д. Для атомов других элементов термы могут быть выражены формулой

$$T = RZ^2/(n + \alpha)^2, \quad (1.8)$$

где α — дробь, меньшая единицы, которая постоянна для линий данной серии*. Для различных серий поправки α обозначаются буквами s , p , d , f . Эти обозначения являются первыми буквами английских названий серий: «*sharp*» — «резкая», «*principal*» — «главная», «*diffuse*» — «диффузная», «*fundamental*» — «основная». Как и в формуле (1.7), для серий, отвечающих нейтральным атомам, $Z = 1$, для однозарядных ионов $Z = 2$ и т. д.

Таким образом, было обнаружено, что поистине необозримое количество спектральных линий описывается сравнительно простыми зависимостями, отличительной особенностью которых является наличие целочисленных параметров.

4. **Представление о световых квантах.** В 1900 г. Планком (Германия) для объяснения особенностей распределения энергии в спектрах нагретых тел была развита теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями — *квантами*, величина которых зависит от частоты излучаемого света, а именно:

$$E = h\nu; \quad (1.9)$$

в этом соотношении, называемом *уравнением Планка*, E — энергия кванта; ν — частота колебаний; h — *постоянная Планка*: $h = 6,625 \times 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$. Таким образом, энергия тела может меняться на величины, кратные $h\nu$, подобно тому, как электрический заряд может меняться лишь на величину, кратную заряду электрона.

Выводы теории Планка оказались в превосходном соответствии с опытом. В дальнейшем было получено много других экспериментальных подтверждений представления о световых квантах. Уравнение Планка выражает один из важнейших законов природы. Постоянная Планка, так же как скорость света и заряд электрона, относится к числу *фундаментальных констант*, которые не могут быть выражены через какие-либо другие более элементарные параметры.

Поскольку каждая спектральная линия характеризуется строго определенной длиной волны, а следовательно, и строго определенной частотой, то это означает, что атомы могут излучать кванты только строго определенной энергии, величина которой для каждой спектральной линии может быть вычислена по уравнению Планка. Например, для линии H_α (рис. 5) $\lambda = 6562,8 \text{ \AA} = 0,656 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $\nu = c/\lambda = (2,9979 \cdot 10^{10})/(0,656 \cdot 10^{-4}) = 4,57 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, где c — скорость света; в соответствии с (1.9) $E = 6,625 \cdot 10^{-27} \cdot 4,57 \cdot 10^{14} = 3,03 \times 10^{-12} \text{ эрг}$.

* Уравнение (1.8) наиболее точно описывает спектры щелочных металлов; для других элементов оно незначительно расходится с опытом; это расхождение может быть устранено введением кроме α еще одной небольшой поправки к целому числу n .

Как видно из этого примера, энергия кванта видимого света представляет собой очень небольшую величину.

Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое. Отсюда становится ясным физический смысл спектральных термов — термы характеризуют энергии электронов в атомах*.

Действительно, в соответствии с уравнением Планка можно записать $h\nu = E_2 - E_1$ или

$$\bar{\nu} = (E_2/hc) - (E_1/hc). \quad (I.10)$$

Сравнивая уравнения (I.6) и (I.10), мы видим, что они аналогичны. Отсюда следует, что энергия электрона в атоме связана с величиной терма соотношением

$$E = -hcT. \quad (I.11)$$

Энергия получается со знаком «минус», так как за состояние с нулевой энергией принимают такое, когда электрон удален от атома на бесконечно большое расстояние. Значит энергия электрона в атоме всегда меньше нуля.

В соответствии с (I.7) для атома водорода соотношение (I.11) принимает вид

$$E = -hcR/n^2. \quad (I.12)$$

Таким образом, опыт показывает, что электроны в атомах могут обладать только строго определенными значениями энергий. Поэтому говорят, что в атомах существуют определенные *уровни энергии* (или *энергетические уровни*) электронов. Изучение молекулярных спектров приводит к выводу, что и в молекулах имеется набор «дозволенных» уровней энергии электронов (см. стр. 129).

* Поскольку по сравнению с электроном ядро значительно тяжелее, его можно считать неподвижным и рассматривать все энергетические изменения в атоме, не затрагивающие структуру ядра, как изменения энергии электронов — кинетической и потенциальной.

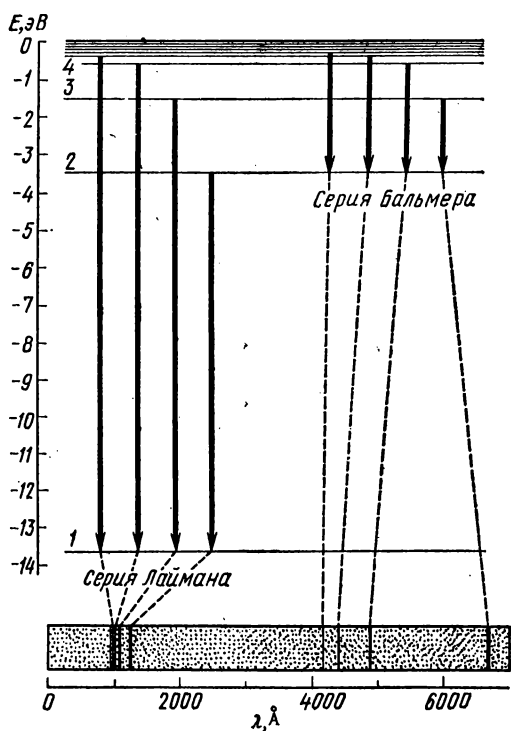


Рис. 6. Уровни энергии электрона в атоме водорода

Уровни энергии в атоме водорода представлены на рис. 6. Энергии выражены в электрон-вольтах; этой единицей удобно пользоваться при рассмотрении атома. Электрон-вольт (эВ) — энергия, которую приобретает электрон, ускоренный электрическим полем на участке с разностью потенциалов в один вольт:

$$1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Кроме спектральных данных, имеется много других фактов, свидетельствующих о том, что электроны в атоме обладают строго определенными энергиями. В частности, весьма убедительным доказательством этого служат результаты опытов по изучению *электронного удара*, впервые осуществленных в 1912 г. Франком и Герцем.

В опытах Франка и Герца атомы газов (пары ртути, криптон и др.) бомбардировали электронами. При этом можно было оценить потери энергии электронов при столкновении их с атомами газа. Исследование показало, что при энергии электронов меньше некоторой величины, они упруго отражаются от атомов газа, практически не передавая им энергии. Это наблюдается, например, при бомбардировке ртутного пара электронами с энергией, меньшей 4,9 эВ. При энергии бомбардирующих электронов более 4,9 эВ они передают энергию атомам ртути. Отсюда можно сделать вывод, что 4,9 эВ — это энергия, необходимая для перевода атома ртути с наиболее низкого энергетического уровня на следующий энергетический уровень.

При бомбардировке атомов ртути электронами с энергией 4,9 эВ и выше наблюдается излучение с длиной волны 2537 Å, что соответствует энергии квантов, равной 4,87 эВ; эта величина практически совпадает с энергией электронов 4,9 эВ, необходимой для возбуждения излучения. Данное явление можно объяснить тем, что электроны атомов, переведенные на более высокий энергетический уровень электронным ударом, переходят обратно на более низкий уровень, излучая соответствующий квант.

С помощью электронного удара большей энергии можно переводить электроны атомов на третий, четвертый и т. д. уровни, что отмечается по поглощению энергии бомбардирующих электронов. При сообщении определенной энергии происходит отрыв электронов от атомов — наблюдается ионизация газа. Этим методом было установлено, что для ионизации атома ртути необходима энергия 10,4 эВ.

Таким образом, данные опыты наглядно демонстрируют существование в атомах элементов определенного набора энергетических уровней.

5. История развития представлений о строении атома. Резерфорд, установивший наличие у атомов ядра, предложил *планетарную модель атома* — электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вращаются вокруг Солнца. Однако из электродинамики известно, что вращающийся вокруг некоторого центра заряд является источником электромагнитных колебаний, поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро. В 1913 г. Бор (Дания) предположил, что в атоме существуют *стационарные орбиты*, по которым электрон может двигаться без излучения энергии; для этих орбит, согласно Бору, должно выполняться соотношение

$$m_e v r = n (h/2\pi), \quad (I.13)$$

где $m_e v r$ — момент импульса электрона*; m_e и v — масса и скорость электрона; r — радиус орбиты; $n = 1, 2, 3, \dots$, h — постоянная Планка. Величину $h/2\pi$ принято обозначать \hbar (читается «аш перечеркнутое»), тогда (I.13) запишется

$$m_e v r = n \hbar. \quad (\text{I.14})$$

Исходя из этого предположения, Бору удалось разработать теорию строения атома водорода. Действительно, приравнявая центростремительную силу силе притяжения электрона к ядру, можно записать

$$m_e v^2 / r = e^2 / r^2; \quad (\text{I.15})$$

решая систему уравнений (I.14) и (I.15), можно найти выражения для скорости электрона на стационарной орбите

$$v = e^2 / n \hbar \quad (\text{I.16})$$

и ее радиуса

$$r = n^2 \hbar^2 / m_e e^2. \quad (\text{I.17})$$

Подставляя значения величин, входящих в уравнение (I.17), находим

$$r = 0,529 n^2 \text{Å}. \quad (\text{I.18})$$

Следовательно, радиус первой боровской орбиты составляет 0,529 Å, что согласуется по порядку величины с известными размерами атомов (см. стр. 10).

Энергия электрона E складывается из кинетической T и потенциальной U :

$$E = T + U.$$

Потенциальная энергия двух разноименно заряженных тел с зарядами q_1 и q_2 , находящимися на расстоянии r друг от друга, определяется работой, которую необходимо совершить для перемещения этих тел из положения с нулевой потенциальной энергией (которое соответствует $r = \infty$) на заданное расстояние r ; эта работа в соответствии с законом Кулона выражается интегралом

$$\int_{\infty}^r (q_1 q_2 / r^2) dr = - (q_1 q_2 / r). \quad (\text{I.19})$$

* Моментом импульса частицы, вращающейся по кругу с радиусом r , называется величина $m v r$, где m и v — масса и скорость частицы. В общем случае момент импульса материальной точки относительно какого-либо центра O представляет векторное произведение $m \mathbf{v} \times \mathbf{r}$, где \mathbf{r} — радиус-вектор, связывающий точку с центром O . Вектор момента импульса перпендикулярен плоскости, проходящей через векторы \mathbf{v} и \mathbf{r} . Понятие о моменте импульса широко используется в теории атомов и молекул. В литературе эту величину называют также «момент количества движения», «момент вращения», «угловой момент».

Для одноименно заряженных тел получается аналогичная формула со знаком плюс. Эти соотношения неоднократно понадобятся нам в дальнейшем. В атоме водорода заряды ядра и электрона равны e . Поэтому следует записать

$$E = m_e v^2 / 2 + [-(e^2/r)]. \quad (1.20)$$

Подстановка в это уравнение значений v (1.16) и r (1.17) дает

$$E = -(1/2) (m_e e^4 / n^2 \hbar^2) = -(\text{const}/n^2), \quad (1.21)$$

т. е. соотношение, имеющее тот же вид, что и выражение (1.12) для уровней энергии в атоме водорода. Приравняв эти выражения, можно найти теоретическое соотношение для постоянной Ридберга:

$$R = 2\pi^2 m_e e^4 / ch^3. \quad (1.22)$$

Вычисленное по этому уравнению значение R совпадает с экспериментальным. Таким образом, Бор теоретически рассчитал спектр водорода.

В дальнейшем (1916—1925 гг.) Зоммерфельд (Германия) и другие ученые разработали теорию строения многоэлектронных атомов, которая явилась развитием теории Бора. Было предположено, что стационарные орбиты в атомах могут быть не только круговыми, но и эллиптическими и могут различным образом располагаться в пространстве; при этом размеры орбит и их расположение в пространстве задавались *правилами квантования*, представляющими обобщение уравнения (1.13). При помощи этой теории удалось объяснить многие закономерности, характерные для спектров. Однако теория Бора — Зоммерфельда не удовлетворяет современному состоянию науки. Несмотря на то что она объясняет многие особенности спектров, она имеет ряд неустраняемых недостатков, которые обуславливают необходимость ее замены более совершенными представлениями. Главные недостатки теории Бора — Зоммерфельда таковы:

1. Основой теории являются правила квантования, не вытекающие из законов механики и электродинамики.

2. Эта теория при расчете ряда спектральных характеристик, в частности интенсивности спектральных линий и их мультиплетности, дает результаты, не совпадающие с опытом.

3. Теория Бора — Зоммерфельда при расчете энергии электронов в многоэлектронных атомах также дает не совпадающие с опытом результаты (даже для самого простого случая — атома He).

4. Данную теорию оказалось невозможным применить для количественного объяснения химической связи. Так, произведенный расчет энергии разрыва связи в наиболее простой системе — ионизированной молекуле H_2^+ — дал отрицательное значение этой величины, т. е. показал, что такой ион не может существовать. Однако в действительности он существует, и энергия разрыва связи для него равна +61 ккал/моль (см. стр. 189).

ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Современная теория строения атомов и молекул основана на законах, описывающих движение электронов и других частиц, обладающих весьма малой массой, — *микрообъектов*. Эти законы были окончательно сформулированы в 1925—1926 гг.; они резко отличаются от законов, определяющих движение больших тел — *макрообъектов*, к числу которых принадлежат все предметы, видимые в оптический микроскоп или невооруженным глазом.

В основе современной теории лежит представление о двойственной природе микрообъектов — они могут проявлять себя как частицы и как волны — микрообъекты обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами.

1. Двойственная природа света. Впервые такая двойственная природа была установлена для света. В первой половине прошлого века в результате изучения *интерференции* и *дифракции* света было экспериментально обосновано, что свет представляет собой поперечные электромагнитные колебания. Возникновение в определенных условиях явлений интерференции и дифракции является неотъемлемой особенностью любого волнового процесса (см. приложение 2).

Однако в XX в. стало известно большое число явлений, свидетельствующих о том, что свет представляет собой поток материальных частиц, получивших название *световых квантов* или *фотонов*. Представление о квантах, как уже указывалось выше, впервые было введено в науку в 1900 г. Планком. Корпускулярные свойства света особенно отчетливо проявляются в двух явлениях — в *фотоэффекте* и *эффекте Комптона*.

Явление фотоэффекта, открытое в 1887 г. Герцем и детально исследованное А. Г. Столетовым, состоит в том, что металлы (или полупроводники) при действии на них света испускают электроны. Объяснить фотоэффект исходя из волновой теории света невозможно. Расчет показывает, что ввиду незначительных размеров электрона количество энергии, сообщаемое падающими на него электромагнитными волнами, так мало, что при освещении солнечным светом потребовалось бы облучение по крайней мере в течение нескольких часов для того, чтобы электроны накопили энергию, достаточную для выхода из металла (и то при отсутствии передачи поглощенной электронами энергии атомам). Однако вылет электронов наблюдается сразу же после освещения металла. Кроме того, согласно волновой теории, энергия E_ν электронов, испускаемых металлом, должна быть пропорциональна интенсивности падающего света. Однако было установлено, что E_ν от интенсивности света не зависит, а зависит от его частоты, увеличиваясь с ростом ν ; возрастание интенсивности приводит лишь к увеличению числа вылетающих из металла электронов.

В 1905 г. Эйнштейн показал, что фотоэффект получает простое истолкование, если рассматривать свет как поток частиц — фотонов. Сталкиваясь с электронами, фотоны передают им свою энергию, рав-

ную в соответствии с уравнением Планка величине $h\nu$; получил объяснение и тот факт, что длинноволновое излучение не вызывает фотоэффекта — энергия фотонов в этом случае недостаточна для вырывания электрона из металла.

Максимальной энергией будут обладать те из вылетающих электронов, которые не передали полученной от фотонов энергии атомам металла. Очевидно, энергия этих электронов равна разности энергии фотона $h\nu$ и работы, которую требуется совершить против сил, удерживающих электрон в металле, — *работы выхода электрона* A ; таким образом

$$(E_{\text{э}})_{\text{макс}} = h\nu - A. \quad (1.23)$$

Это уравнение, получившее название *закона Эйнштейна для фотоэффекта*, полностью соответствует опытным данным. Весьма тщательная экспериментальная проверка его была осуществлена в 1916 г. Милликенom. Максимальная энергия испускаемых электронов измерялась путем приложения внешнего электрического поля, при котором прекращается фотоэлектрический ток — приложенное напряжение не позволяет электронам долетать до электрода; в этом случае

$$Ve = m_e v^2 / 2 = (E_{\text{э}})_{\text{макс}}, \quad (1.24)$$

где m_e , e и v — соответственно масса, заряд и скорость электрона; V — напряжение электрического поля.

На основании закона Эйнштейна можно найти величину постоянной Планка; для этого нужно определить зависимость $(E_{\text{э}})_{\text{макс}}$ от частоты падающего света. Найденная экспериментальная зависимость для цезия представлена на рис. 7. Как видно из уравнений (1.23) и (1.24), наклон прямой в координатах $V-\nu$ равен h/e . Данный метод является одним из наиболее точных способов определения постоянной Планка.

Прежде чем перейти к рассмотрению другого явления, показывающего корпускулярную природу света — эффекта Комптона, необходимо сказать о законе взаимосвязи массы и энергии.

2. Закон взаимосвязи массы и энергии. В 1903 г. Эйнштейном при помощи разработанной им *теории относительности* было доказано, что масса движущегося тела превышает его массу в состоянии покоя; при этом выполняется соотношение

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v^2/c^2)}, \quad (1.25)$$

где m — масса движущегося тела; m_0 — его масса покоя; v — скорость движения; c — скорость света в вакууме.

Таким образом, увеличение скорости движения тела и, следовательно, увеличение его энергии приводит к увеличению массы.

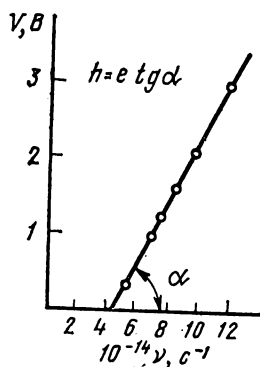


Рис. 7. Зависимость напряжения, при котором прекращается фототок, от частоты падающего света (для цезия)

Эйнштейном было показано также, что масса тела связана с его энергией соотношением

$$E = mc^2. \quad (1.26)$$

Это уравнение, выражающее закон *взаимосвязи массы и энергии*, показывает соотношение между величинами массы и энергии, которые до появления теории относительности считались независимыми друг от друга. Уравнение (1.26) устанавливает взаимосвязь между изменениями массы Δm и энергии ΔE в любом процессе; его можно записать также в виде $\Delta E = \Delta mc^2$.

Нельзя считать, что соотношение (1.26) свидетельствует о возможности превращения массы в энергию и тем более материи в энергию. Масса и энергия — лишь свойства материи; первая является мерой ее инертности, вторая — мерой движения, поэтому они не сводятся друг к другу и не превращаются друг в друга. Превращение же материи в движение означало бы возможность движения без материи, что является абсурдом. Уравнение (1.26) показывает лишь то, что одна из характеристик материальных тел — их масса — зависит от движения.

Уравнения Планка и Эйнштейна позволяют получить соотношение между длиной волны света и массой фотона.

Фотон не имеет массы покоя; это обусловлено тем, что он движется со скоростью света [при наличии статической массы в соответствии с соотношением (1.25) масса и энергия фотона были бы бесконечно большими]. Поэтому вся масса фотона является динамической, т. е. обусловлена движением*, и может быть вычислена из энергии фотона по уравнению (1.26).

С другой стороны, согласно уравнению Планка

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (1.27)$$

Из (1.26) и (1.27) получаем $mc^2 = hc/\lambda$, откуда

$$\lambda = h/mc. \quad (1.28)$$

Данное соотношение выражает взаимосвязь импульса** фотона mc с длиной волны света; его можно записать в виде

$$\lambda = h/p, \quad (1.29)$$

где p — импульс фотона.

3. Эффект Комптона. В данном явлении фотоны, взаимодействуя с электронами, передают им часть своей энергии; в результате этого увеличивается длина волны и меняется направление распространения излучения — происходит его рассеяние. Этот эффект был открыт в 1923 г. Комптоном (США). Он обнаружил, что при облучении различ-

* Это положение начинающим иногда кажется странным, но оно означает лишь то, что неподвижный фотон не существует, т.е. свет всегда находится в движении.

** *Импульс* частицы — это произведение ее массы на скорость. Импульс в отличие от энергии является вектором; его направление совпадает с направлением скорости.

ных веществ рентгеновскими лучами длина волны рассеянного излучения оказывается больше, чем первоначального. При этом изменение длины волны $\Delta\lambda$ не зависит от природы вещества и от длины волны первоначального излучения; оно однозначно определяется величиной угла φ между направлениями рассеянного и первоначального излучений.

Оказалось, что уравнение, точно описывающее эффект Комптона, можно вывести, если рассматривать взаимодействие фотона с электроном вещества как упругое столкновение двух частиц, при котором выполняются законы сохранения энергии и импульса. Проследим этот вывод, который дается здесь с некоторыми упрощениями.

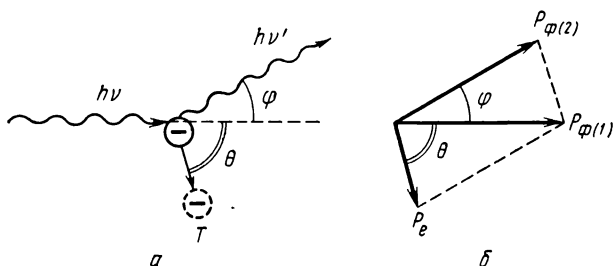


Рис. 8. К объяснению эффекта Комптона:
а — схема движения фотона и электрона; б — векторное сложение импульсов электрона отдачи и рассеянного фотона

Пусть фотон с энергией $h\nu$ (рис. 8, а) сталкивается с электроном, энергия и импульс которого принимаются равными нулю. После столкновения энергия фотона становится равной $h\nu'$, рассеянный фотон движется под углом φ к направлению первоначального фотона. Электрон, получивший от фотона некоторое количество энергии, — *электрон отдачи* — летит в направлении, составляющем угол θ с направлением движения первоначального фотона.

Согласно закону сохранения энергии кинетическая энергия электрона отдачи T выразится соотношением

$$T = h\nu - h\nu' = -h(\nu' - \nu) = -h\Delta\nu. \quad (I.30)$$

Кинетическая энергия частицы, равная $(1/2)mv^2$, где m и v — масса и скорость частицы, связана с ее импульсом $p = mv$ уравнением

$$T = p^2/2m. \quad (I.31)$$

Из выражений (I.30) и (I.31) находим соотношение для импульса электрона отдачи:

$$p_e^2 = -2m_e h \Delta\nu. \quad (I.32)$$

Согласно закону сохранения импульса векторная сумма импульсов рассеянного фотона и электрона отдачи равна импульсу первоначального фотона (рис. 8, б). Применяя теорему косинусов, получаем

$$p_e^2 = p_{\phi(1)}^2 + p_{\phi(2)}^2 - 2p_{\phi(1)}p_{\phi(2)}\cos\varphi, \quad (I.33)$$

где $p_{\Phi(1)}$ и $p_{\Phi(2)}$ — величины импульсов первоначального и рассеянного фотонов. Значения $p_{\Phi(1)}$ и $p_{\Phi(2)}$ различаются не сильно, приближенно можно считать

$$p_{\Phi(1)}^2 \approx p_{\Phi(2)}^2.$$

Тогда уравнение (I.31) приобретает вид $p_e^2 = 2p_{\Phi(1)}^2(1 - \cos\varphi)$. Поскольку $1 - \cos\varphi = 2\sin^2(\varphi/2)$, можно записать

$$p_e^2 = 4p_{\Phi(1)}^2 \sin^2(\varphi/2). \quad (\text{I.34})$$

Импульс фотона согласно уравнению (I.29) определяется соотношением

$$p = h/\lambda. \quad (\text{I.35})$$

Подставляя выражение для $p_{\Phi(1)}$ из уравнения (I.35) в (I.34), имеем

$$p_e^2 = 4(h^2/\lambda^2) \sin^2(\varphi/2). \quad (\text{I.36})$$

Приравнивая правые части уравнений (I.32) и (I.36), находим

$$-m_e \Delta v = 2(h/\lambda^2) \sin^2(\varphi/2). \quad (\text{I.37})$$

Если продифференцировать соотношение $v = c/\lambda$, то получается

$$dv = -(c/\lambda^2) d\lambda.$$

Поскольку Δv невелико по сравнению с v , приближенно можно считать, что

$$\Delta v \approx -(c/\lambda^2) \Delta\lambda. \quad (\text{I.38})$$

Подставив это выражение в (I.37), получаем уравнение, описывающее эффект Комптона:

$$\Delta\lambda = 2(h/m_e c) \sin^2(\varphi/2). \quad (\text{I.39})$$

Входящая в уравнение (I.39) величина $h/m_e c$ имеет размерность длины, она равна 0,0242 Å; ее часто называют *комptonовской длиной волны электрона* — это длина волны излучения, для которого масса фотона равна массе электрона. Исследования показали, что уравнение (I.39) полностью согласуется с экспериментальными данными.

4. Волны де Бройля. В то время как фотоэффект и эффект Комптона совершенно определенно указывают на корпускулярную природу видимого и рентгеновского излучения, интерференция и дифракция столь же определенно свидетельствуют о волновой природе. Отсюда следует вывод, что движение фотонов характеризуется особыми законами, в которых сочетаются как корпускулярные, так и волновые характеристики. Единство таких, казалось бы, несовместимых черт выражается соотношением (I.28), связывающим массу фотона с длиной волны излучения.

В 1924 г. де Бройль (Франция) предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотонам, но также любым другим материальным частицам. Движение любой ма-

териальной частицы можно рассматривать как волновой процесс; при этом справедливо соотношение

$$\lambda = h/mv, \quad (I.40)$$

аналогичное (I.28), в котором m и v — масса и скорость частицы. Эти волны получили название *волн де Бройля*.

Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось — была обнаружена *дифракция электронов*. При прохождении пучка электронов через дифракционную решетку на фотопластинке наблюдалась такая же дифракционная картина, как и при прохождении излучения с длиной волны, равной значению λ , вычисленному по уравнению (I.40). В качестве дифракционной решетки использовались кристаллы металлов. Атомы в кристаллах расположены в правильном порядке, образуя естественную дифракционную решетку. Впервые такие опыты были произведены в 1927 г. Девиссоном и Джермером (США); в том же 1927 г. дифракцию электронов наблюдали Дж. П. Томсон (Англия) и П. С. Тартаковский (СССР).

Теперь дифракция электронов широко используется для изучения структуры вещества (см. стр. 123—129); установка, в которой наблюдается это явление, — *электронограф* — стала обычным прибором в физико-химических лабораториях. Для структурных исследований применяется также дифракция нейтронов. Была изучена дифракция атомов гелия, молекул водорода и других частиц. Таким образом, двойственная корпускулярно-волновая природа материальных частиц является надежно установленным экспериментальным фактом. Если бы мы с помощью (I.40) вычислили значения λ для различных объектов, то обнаружили бы, что для макрообъектов они исчезающе малы. Так, для частицы с массой 1 г, движущейся со скоростью 1 см/с, $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27}$ см. Это означает, что волновые свойства макрообъектов ни в чем не проявляются: если длина волны значительно меньше размеров атома (10^{-8} см), то невозможно построить дифракционную решетку или какое-либо другое приспособление, позволяющее обнаружить волновую природу частицы. Иное дело — микрочастицы. Так, движение электрона, ускоренного потенциалом в 1 В ($v = 5,93 \times 10^7$ см/с), связано с $\lambda = 1,23 \cdot 10^{-7}$ см.

При прохождении потока электронов (или других микрочастиц) через дифракционную решетку интенсивность этого потока в одних направлениях увеличивается, а в других уменьшается в соответствии с уравнением де Бройля. Интенсивность потока электронов определяет вероятность попадания электрона в различные участки экрана. Таким образом, распределение вероятности пребывания микрочастиц в пространстве описывается закономерностями, аналогичными закономерностям волнового движения. В этом проявляется двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц — их *корпускулярно-волновой дуализм*. Волны де Бройля иногда называют *волнами вероятности*.

Уравнение де Бройля удобно для предсказания результатов дифракции потоков микрочастиц, обладающих постоянной кинетической энергией, когда скорость частиц v , следовательно, и дебройлевская

длина волны λ постоянны. Однако в атомах и молекулах потенциальная (а следовательно, и кинетическая) энергия зависят от расстояния между частицами и непосредственно использовать уравнение де Бройля в этих случаях нельзя; требуется его обобщение, учитывающее указанные обстоятельства.

5. Квантовая механика; уравнение Шредингера. Исследования де Бройля положили начало созданию механики, описывающей движение микрочастиц. В 1925—1926 гг. Гейзенберг (Германия) и Шредингер (Австрия) предложили независимо друг от друга два варианта новой механики; впоследствии было показано, что оба варианта приводят к тождественным результатам. Метод Шредингера оказался более удобным для выполнения расчетов; современная теория строения атомов и молекул основывается на этом методе. Механика микрочастиц получила название *квантовой механики*; механику, основанную на законах Ньютона, применимую к движению обычных тел, стали называть *классической механикой*.

В отличие от теории Бора—Зоммерфельда квантовая механика не является искусственным соединением классических представлений с правилами квантования; это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащей противоречий. Все результаты, полученные квантовой механикой, находятся в полном соответствии с экспериментом.

Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются *уравнением Шредингера*, которое играет в ней ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Как и законы Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо более общих положений. Оно может быть получено исходя из определенной аналогии между уравнениями механики и оптики.

Уравнение Шредингера является *дифференциальным уравнением в частных производных*; для рассмотрения задач, встречающихся в теории атома и молекулы, уравнение Шредингера для одной частицы может быть записано в следующей форме*:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi; \quad (1.41)$$

здесь \hbar — постоянная Планка; m — масса частицы; U — потенциальная энергия; E — полная энергия; x, y, z — координаты.

Уравнение Шредингера может быть получено, если в дифференциальное уравнение волны подставить λ из уравнения де Бройля и выразить импульс частицы через разность полной и потенциальной энергий; соответствующие выкладки даны в приложении 3.

Входящая в это уравнение переменная величина ψ называется *волновой функцией*. Ее квадрат ψ^2 имеет определенный физический смысл, характеризуя вероятность нахождения частицы в данном месте пространства; выражаясь точно, *величина $\psi^2 dv$ равна ве-*

* Уравнение (1.41) применимо только в тех случаях, когда состояние системы не изменяется с течением времени, — это *уравнение Шредингера для стационарных состояний*. В своей общей форме уравнение Шредингера включает время.

роятности нахождения рассматриваемой частицы в элементе объема* dv . Величину ψ^2 называют *плотностью вероятности*, или *электронной плотностью* (если речь идет об электроны).

В соответствии с физическим смыслом волновой функции она должна быть конечной, непрерывной и однозначной, а также обращаться в нуль там, где частица не может находиться. Например, при рассмотрении движения электрона в атоме ψ должна становиться равной нулю на бесконечно большом расстоянии от ядра.

Квантовомеханическое решение задач в теории атома и молекулы сводится к нахождению удовлетворяющих уравнению Шредингера функций ψ , обладающих указанными свойствами, и значений энергии E . Решение уравнения Шредингера в большинстве случаев представляет весьма сложную математическую задачу.

В квантовомеханическом рассмотрении атомов и молекул часто пользуются специальной системой единиц, применение которой позволяет упростить запись исходных и получаемых уравнений. В этой системе за единицу длины принят радиус первой боровской орбиты электрона в атоме водорода $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \text{ \AA}$, а за единицу энергии — величина потенциальной энергии электрона на этой орбите $E = me^4/\hbar^2 = e^2/a_0 = 27,2 \text{ эВ}$.

Единицами электрического заряда и массы считают заряд и массу электрона. Указанные единицы были предложены английским ученым Хартри; они называются *атомными единицами* (или *единицами Хартри*). При использовании атомных единиц уравнение Шредингера для одного электрона приобретает вид

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi.$$

Система понятий квантовой механики резко отличается от классической. Квантовая механика дает в е р о я т н о с т и нахождения частиц и ничего не говорит о траектории частицы, ее координатах и скорости в тот или иной момент времени — эти понятия в квантовой механике не имеют смысла. Однако в ней сохраняют свое значение понятия о величинах массы, энергии и момента импульса частицы.

Так как представление о движении в квантовой механике резко отличается от классического, часто вместо выражения «движение электрона» (в атоме, молекуле и т. д.) употребляют термин «*состояние электрона*».

Одним из основных положений квантовой механики является *соотношение неопределенностей*, установленное Гейзенбергом. Согласно этому соотношению невозможно одновременно точно определить местоположение частицы и ее импульс $p = mv$. Чем точнее определяется координата частицы, тем более неопределенным становится ее импульс,

* Волновая функция может быть комплексной, в этом случае плотность вероятности определяется произведением $\psi\psi^*$, где ψ^* — комплексно-сопряженная величина; величина $\sqrt{\psi\psi^*}$ называется модулем волновой функции и обозначается $|\psi|$; таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме dv в общем случае равна $|\psi|^2 dv$.

и, наоборот, чем точнее известен импульс, тем более неопределенна координата. Соотношение неопределенностей имеет вид

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad (1.42)$$

или

$$\Delta x \Delta v_x \geq \hbar/m, \quad (1.43)$$

где Δx — неопределенность в положении частицы (в значении ее координаты x в рассматриваемый момент времени), Δp_x и Δv_x — неопределенности в величинах составляющих импульса и скорости в направлении координаты x . Аналогичные соотношения записываются и для координат y и z .

Соотношение неопределенностей делает понятными многие особенности микромира. Оно часто позволяет быстро и просто оценить эффект, точный расчет которого сложен. Покажем это на одном примере — рассмотрим с помощью соотношения неопределенностей движение электрона в атоме водорода.

Будем считать, что движение электрона происходит в области радиуса r ; тогда неопределенность в его положении можно принять равной r . Отсюда согласно соотношению (1.42) минимальная неопределенность Δp в значении импульса электрона p равна \hbar/r . Ясно, что величина импульса не может быть меньше неопределенности в его значении, поэтому минимально возможное значение импульса будет

$$p = \hbar/r. \quad (1.44)$$

Энергия электрона складывается из его кинетической энергии, равной согласно уравнению (1.31) $p^2/2m_e$, и потенциальной энергии, которая на расстоянии r от ядра равна $-e^2/r$; отсюда, учитывая (1.44), получаем для полной энергии E электрона в атоме водорода соотношение

$$E = (\hbar^2/2m_e r^2) - (e^2/r). \quad (1.45)$$

Найденная зависимость энергии электрона от r представлена на рис. 9. Как видно, кривая имеет минимум; величину r_0 , при которой E минимальна, легко найти, так как в точке минимума $dE/dr = 0$. Производя дифференцирование, имеем $-(\hbar^2/m_e r_0) + e^2 = 0$, откуда

$$r_0 = \hbar^2/m_e e^2. \quad (1.46)$$

Подставляя это значение r_0 в уравнение (1.45), находим выражение для минимальной энергии электрона в атоме водорода:

$$E_{\min} = -(1/2) (m_e e^4/\hbar^2). \quad (1.47)$$

Полученный результат имеет глубокий смысл. Согласно классическим представлениям электрон будет иметь минимальную энергию, когда он упадет на ядро; однако квантовая механика показывает, что энергия электрона минимальна, если он не «покоится на ядре», а движется в пределах сферы с радиусом r_0 ; при этом его точное положение

внутри данной сферы принципиально не может быть указано. При $r < r_0$ энергия электрона возрастает.

Сравнение уравнений (I.46) и (I.17) показывает, что величина r_0 равна радиусу первой боровской орбиты, а из сопоставления уравнений (I.47) и (I.21) видно, что $E_{\text{мин}}$, найденная с помощью соотношения неопределенностей, совпадает с минимальным значением энергии электрона в атоме водорода, указываемым теорией Бора и исследованием водородного спектра. Конечно, рассмотренная задача сформулирована приближенно, движение электрона в атоме невозможно ограничить какой-либо строго определенной сферой. Тем не менее такое рассмотрение объясняет, почему электрон в атоме не падает на ядро, и позволяет правильно оценить минимальное значение энергии электрона. Тот же результат можно вполне строго получить путем решения уравнения Шредингера для атома водорода, но это требует использования очень сложного математического аппарата.

Как мы увидим далее (см. стр. 44), радиус первой боровской орбиты является тем расстоянием от ядра, на котором пребывание электрона в атоме водорода наиболее вероятно (для состояния с минимальной энергией).

Поскольку величина \hbar , входящая в соотношение неопределенностей, очень мала, для макрообъектов неопределенности в значениях координат и импульсов совершенно ничтожны; обусловленные ими эффекты не могут быть обнаружены никакими приборами. При рассмотрении движения макрообъектов следует говорить об их точной траектории и пользоваться классической механикой.

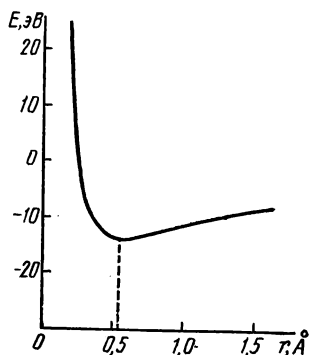


Рис. 9. Зависимость энергии электрона от радиуса области, в которой происходит его движение

Глава третья

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМОВ

1. Решение уравнения Шредингера для одномерного потенциального ящика. Решения уравнения Шредингера в задачах, встречающихся в теории атома и молекулы, являются весьма сложными; они не могут быть получены в этой книге. Однако, чтобы понять характер рассматриваемых ниже результатов квантовомеханического изучения атома, стоит разобрать решение уравнения Шредингера на более простых примерах. Поэтому мы решим его для некоторых воображаемых систем.

Сначала получим решение для *одномерного потенциального ящика*. В этой модели частица (например, электрон) может двигаться только

в одном направлении, например по оси x в отрезке между $x = 0$ и $x = a$ (рис. 10)*. В пределах этого отрезка потенциальная энергия частицы U является постоянной; ее удобно принять равной нулю (потенциальную энергию можно отсчитывать от любого выбранного уровня). За пределами данного отрезка потенциал V , действующий на частицу, является бесконечно большим; это означает, что частица не может

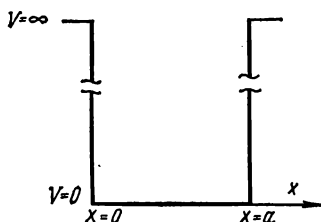


Рис. 10. Одномерный потенциальный ящик

выйти из отрезка $0 < x < a$ (для этого потребовалось бы бесконечно большое возрастание ее энергии).

Уравнение Шредингера (1.41) для случая одномерного потенциального ящика примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (1.48)$$

Для решения этого уравнения необходимо найти функцию ψ и такое значение энергии E , которое удовлетворяло бы данному уравнению; при этом функция ψ должна быть конечной, однозначной и непрерывной и становиться равной нулю при $x = 0$ и $x = a$ (поскольку вне этого отрезка частица находиться не может, вероятность ее нахождения, определяемая величиной ψ^2 , за пределами данного отрезка равна нулю; чтобы функция оставалась непрерывной, в точках $x = 0$ и $x = a$ она также должна быть равной нулю).

Функцией, которая удовлетворяет указанным условиям, является

$$\psi = A \sin(n\pi x/a), \quad (1.49)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ и A — некоторая постоянная величина. Значение $n = 0$ исключено, так как оно означало бы отсутствие частицы в ящике ($\psi^2 = 0$).

То, что данная функция удовлетворяет уравнению Шредингера для рассматриваемого случая, можно показать подстановкой ее в левую и правую части уравнения (1.48). Тогда, производя дифференцирование (1.49), имеем:

$$\text{левая часть: } -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(-\frac{n^2\pi^2}{a^2}\right) A \sin \frac{n\pi x}{a} = \frac{n^2\hbar^2}{8ma^2} A \sin \frac{n\pi x}{a};$$

$$\text{правая часть: } EA \sin \frac{n\pi x}{a}.$$

Очевидно, полученные выражения равны, если энергия частицы определится соотношением

$$E = n^2\hbar^2/8ma^2, \quad (1.50)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

* Несмотря на то что данная модель является предельно упрощенной, она используется и при решении реальных задач. Так, например, движение π -электронов в системе сопряженных двойных связей в органических соединениях (см. стр. 176 и приложение 9) можно приближенно рассматривать как движение в одномерном потенциальном ящике.

Таким образом, мы нашли функцию ψ и значения энергии, удовлетворяющие уравнению (I.48), т. е. решили уравнение Шредингера для одномерного потенциального ящика. Рассмотрим полученное решение.

Прежде всего необходимо отметить резкое отличие найденного результата от картины, которая наблюдалась бы в аналогичной задаче для частицы, для которой справедливы законы классической механики. Очевидно, энергия такой частицы могла бы принимать любые значения и вероятность ее обнаружения была бы одинаковой для любой точки на оси x .

Наоборот, как видно из (I.50), энергия частицы, для которой справедливы законы квантовой механики, может принимать только ряд строго определенных значений, характеризуемых величиной целочисленного коэффициента n . Целые значения n получаются в результате наложения на функцию ψ граничных условий: $\psi = 0$ при $x = 0$ и при $x = a$. Уровни энергии для частицы в потенциальном ящике показаны на рис. 11. Обратите внимание на то, что квантование энергии получается как неизбежный результат решения уравнения Шредингера, хотя само это уравнение не содержит набора целочисленных коэффициентов.

Данный вид решения, показывающий существование для микрочастицы строго определенного набора разрешенных значений энергии, характерен не только для движения в потенциальном ящике; аналогичный результат получается при рассмотрении любой задачи, где микрочастицы удерживаются действием сил в определенной области пространства (см. стр. 34).

Таким образом, квантовая механика объясняет наличие у электронов в атомах и молекулах дискретных энергетических уровней (о которых свидетельствуют спектры) и дает возможность вычислить теоретически эти значения энергий.

Поскольку в выражении для энергии частицы в потенциальном ящике $n \neq 0$, то и E не может быть равной нулю; минимум энергии (нулевая энергия) отвечает $n = 1$.

Существование у частиц нулевой энергии является одной из характерных черт микромира. Это связано с корпускулярно-волновой природой микрочастиц. Общий характер данной закономерности следует из соотношения неопределенности. Мы видели (см. стр. 28—29), что локализация электрона в некоторой области пространства обуславливает появление у него некоторого импульса и, следовательно, кинетической энергии, которая тем больше, чем более ограничено движение электрона. То же можно сказать и о любой другой микрочастице. Не существует такого состояния вещества, в котором кинетическая энергия его частиц была бы равна нулю. Даже при температуре абсолютного нуля не только электроны, но и атомы в целом будут находиться в непрерывном движении, совершая колебания около положения равновесия.

Нулевые колебания атомов сказываются на многих свойствах веществ. Их реальность подтверждается изучением дифракции рентгеновских лучей крис-

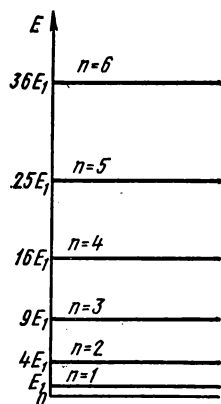


Рис. 11. Уровни энергии частицы в одномерном потенциальном ящике.

E_1 — нулевая энергия, отвечающая значению $n = 1$

таллами. Эти исследования показывают существование даже при температурах, близких к абсолютному нулю, некоторой неупорядоченности в расположении атомов, обусловленной их нулевыми колебаниями.

Доказанное квантовой механикой наличие у атомов и других частиц нулевой энергии еще раз подтверждает правильность утверждения диалектического материализма о невозможности существования материи без движения.

На рис. 12 представлены графики функций ψ и ψ^2 для частицы в одномерном потенциальном ящике при $n = 1, 2$ и 3 . График зависимости ψ от x аналогичен изображению колебаний закрепленной с двух сторон струны, когда возможны лишь такие колебания, при которых вдоль струны укладывается целое число полу-волн. Как видно из рис. 12, функции вероятности ψ^2 также имеют вид, резко отличный от классической картины. Из рис. 12 видно, что вероятность нахождения частицы в различных точках потенциального ящика неодинакова. Кроме того, при значениях $n > 1$ в некоторых точках внутри ящика вероятность нахождения частицы равна нулю — результат, совершенно невозможный с точки зрения классических представлений.

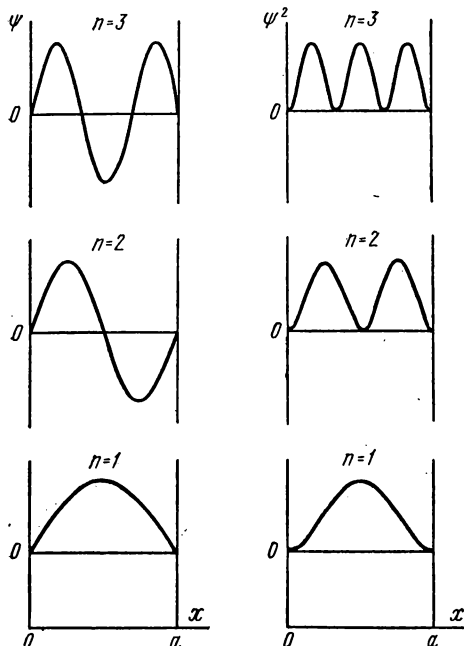


Рис. 12. Функции ψ и ψ^2 частицы в одномерном потенциальном ящике

гии E) картина движения практически совпадает с классической — дозволённые уровни энергии будут лежать так близко друг к другу, что их нельзя будет экспериментально различить — можно считать, что частица способна обладать любыми значениями энергии. Таким образом, для макрообъектов квантовая механика приводит к тем же результатам, что и классическая.

Остается сказать о значении постоянной A в уравнении (1.49). С точки зрения математических требований постоянная A может быть любой. Однако физический смысл функции ψ^2 обуславливает необходимость выбора определенного значения A ; а именно величину A выбирают такой, чтобы суммарная вероятность нахождения частицы в потенциальном ящике была равна единице. Это условие математически выражается соотношением

$$\int_0^a \psi^2 dx = 1. \quad (1.51)$$

Находят такое значение A , при котором уравнение (1.51) выполняется. Подстановка в уравнение (1.51) выражения для волновой функции (1.49) и решение интеграла дают

$$A = \sqrt{2/a}.$$

Рассмотренная математическая операция, называемая *нормировкой*, проводится во всех случаях, когда необходимо найти полное выражение для волновой функции — определить значение всегда входящей в нее постоянной; эта постоянная называется *нормирующим множителем*. В общем виде уравнение нормировки запишется

$$\int \psi^2 dv = 1, \quad (1.52)$$

где dv — элемент объема. Интегрирование производится по всему объему от значения каждой из координат $-\infty$ до значения $+\infty$. Уравнение (1.52), как и (1.51), показывает, что суммарная вероятность найти частицу равна единице, т.е. нахождение рассматриваемой частицы где-то в пространстве является достоверным событием.

2. Трехмерный потенциальный ящик. Из полученного решения уравнения Шредингера для одномерного потенциального ящика становится понятным существование дискретного набора энергетических уровней электрона в атоме. Для того чтобы пояснить другие особенности электронного строения атомов, целесообразно рассмотреть движение частицы в *трехмерном потенциальном ящике*.

В этой задаче частица заключена в пространстве внутри потенциального ящика — куба с ребром a . Начало координат помещено в одном из углов куба (рис. 13). Потенциальная энергия частицы внутри ящика постоянна; за его пределами потенциал имеет бесконечно большую величину; ввиду этого частица ни при каких условиях не может выйти за границы ящика.

Как и в предыдущей одномерной задаче, здесь мы имеем дело с воображаемой ситуацией. Однако существует реальное явление, в известной мере отвечающее поставленным условиям, — это движение электронов проводимости в куске металла. Эти электроны движутся во всех направлениях, но за пределы куска не выходят. Поэтому модель трехмерного потенциального ящика применяется в теории металлического состояния.

В данном случае необходимо найти решение уравнения Шредингера для трех измерений. При решении подобных задач часто использу-

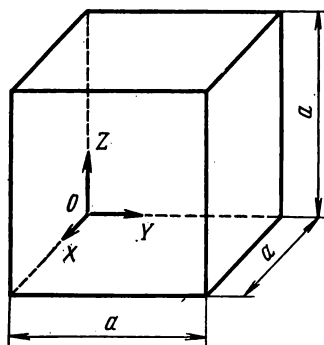


Рис. 13. Трехмерный потенциальный ящик

ют следующий прием: анализируют рассматриваемое уравнение и пробуют разделить его на части, каждая из которых включает только одну из трех координат. Если это удастся, то нахождение искомой функции значительно упрощается. Попытаемся найти таким образом новую функцию ψ .

Кинетическую энергию можно представить в виде суммы трех членов, каждый из которых является функцией только одной координаты, поскольку скорость частицы v , будучи вектором, может быть разложена на составляющие по осям координат v_x , v_y и v_z . Потенциальную энергию, как и в предыдущей задаче, удобно считать равной нулю; учитывая это, запишем:

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (1.53)$$

Предположим теперь, что искомая функция ψ может быть представлена как произведение трех функций, каждая из которых зависит только от одной координаты, т. е. примем, что

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z), \quad (1.54)$$

и посмотрим, не удастся ли найти решение уравнения Шредингера с помощью такой разделенной функции. Для сокращения записи будем обозначать функции $X(x)$, $Y(y)$ и $Z(z)$ просто X , Y и Z .

Подставив новую функцию (1.54) и соотношение (1.53) в уравнение (1.41), получаем

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = (E_x + E_y + E_z) XYZ.$$

Разделим найденное соотношение на XYZ :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = E_x + E_y + E_z.$$

Полученное уравнение можно рассматривать как сумму трех совершенно аналогичных уравнений типа

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x$$

или

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x X. \quad (1.55)$$

Решение уравнения (1.55) нам известно; оно было получено при рассмотрении задачи об одномерном потенциальном ящике.

Таким образом, произведенное разделение дает возможность найти значения функции ψ и энергии частиц E ; а именно, волновая функция выражается соотношением (1.54), в котором

$$\left. \begin{aligned} X(x) &= A_x \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \quad \text{где } n_x = 1, 2, 3, \dots \\ Y(y) &= A_y \sin \frac{n_y \pi y}{a}, \quad \text{где } n_y = 1, 2, 3, \dots \\ Z(z) &= A_z \sin \frac{n_z \pi z}{a}, \quad \text{где } n_z = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \right\} \quad (1.56)$$

и

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8ma^2} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8ma^2}. \quad (1.57)$$

Как и в случае одномерного потенциального ящика, величины n_x , n_y и n_z могут принимать только целочисленные значения. Таким образом, переход от одномерной задачи к трехмерной вызвал появление трех целочисленных характеристик в выражении волновой функции.

Полученный результат имеет общее значение. Квантовомеханическое рассмотрение различных случаев движения микрочастиц в ограниченной области пространства (например, в атоме, молекуле и т. п.)* показывает, что волновая функция частицы всегда содержит безразмерные параметры, которые могут принимать ряд целочисленных значений. Эти величины называются *квантовыми числами*. Количество содержащихся в решении квантовых чисел равно числу степеней свободы частицы. Числом степеней свободы называется число независимых слагающих движения частицы. Так, в одномерном потенциальном ящике частица имеет только одну степень свободы; в случае поступательного движения в пространстве она обладает тремя степенями свободы — движение возможно в направлении каждой из трех координат x , y и z ; если частица при этом может вращаться вокруг собственной оси, то появляется четвертая степень свободы и т. д.

Если в задаче о движении частицы в одномерном потенциальном ящике различным значениям квантовых чисел соответствуют различные энергии, то в трехмерной задаче появляются состояния, характеризующиеся различными квантовыми числами, но отвечающие одной и той же энергии. Так, при $n_x = 2$, $n_y = 1$ и $n_z = 1$ энергия частицы будет та же, как и при $n_x = 1$, $n_y = 2$ и $n_z = 1$. Если одной и той же энергии отвечают несколько различных состояний (характеризуемых различными волновыми функциями), то говорят, что данный энергетический уровень *вырожден*. В зависимости от числа состояний вырождение может быть двукратное, трехкратное и т. д.

Отметим без доказательства два важных свойства волновых функций, являющихся решениями уравнения Шредингера.

1. Если двум функциям ψ_1 и ψ_2 одной системы отвечает одинаковая энергия (состояния вырождены), то решением уравнения Шредингера для этой системы является также *линейная комбинация* ψ_1 и ψ_2 , т. е. $a\psi_1 + b\psi_2$. Сказанное справедливо не только для двух функций, но и для большего числа. Линейной комбинацией функций называется сумма их произведений на постоянные коэффициенты, которые могут быть как положительными, так и отрицательными (а также и комплексными).

* Выражение «ограниченная область» нужно понимать в том смысле, что частица удерживается действием каких-либо сил и вероятность найти ее за пределами определенной зоны близка к нулю.

2. Волновые функции для различных энергетических уровней системы ($E_1 \neq E_2$) всегда удовлетворяют равенству

$$\int \psi_1 \psi_2 dv = 0, \quad (I.58)$$

где интегрирование производится по всему пространству. Если для каких-либо функций выполняется уравнение (I.58), то говорят, что эти функции *ортонормальны*.

3. Одномерный жесткий ротатор. В этой задаче предполагается, что частица может двигаться только по кругу радиусом r (рис. 14), причем ее потенциальная энергия U постоянна; как и в предыдущих примерах, удобно считать $U = 0$. Уравнение Шредингера принимает вид

$$-(\hbar^2/8\pi^2 m) (d^2\psi/dx^2) = E\psi,$$

при этом расстояние x отсчитывается по окружности.

Для решения следует преобразовать уравнение к полярной системе координат, где координатой является угол θ , образуемый радиус-вектором с линией отсчета, проходящей через центр круга. Поскольку $x = r\theta$, уравнение примет вид

$$-(\hbar^2/8\pi^2 mr^2) (d^2\psi/d\theta^2) = E\psi. \quad (I.59)$$

Решение в общем виде выразится формулой

$$\psi = A \cos k\theta, \quad (I.60)$$

где A и k — постоянные. Подстановка (I.60) в (I.59) превращает его в тождество, если принять

$$E = k^2 \hbar^2 / 8\pi^2 mr^2. \quad (I.61)$$

Возможные значения k , как и в предыдущих задачах, определяются из условия непрерывности волновой функции. При $\theta = 0$ $\psi = A$; это же значение волновая функция должна принять снова, когда радиус-вектор вернется в ту же точку, т. е. при $\theta = 2\pi, 4\pi, \dots$. Данное условие будет выполнено, если $k = 0, 1, 2, 3, \dots$. То есть снова получается набор целочисленных значений параметра, входящего в выражение волновой функции и энергии частицы, однако в отличие от предыдущих задач, здесь возможно и нулевое значение. Это объясняется тем, что движение по кругу не ограничено — круг не имеет ни начала ни конца и в данном случае равенство E нулю не противоречит соотношению неопределенностей.

Нормировка волновой функции по уравнению

$$\int_0^{2\pi} A^2 \cos^2 k\theta d\theta = 1$$

даст

$$A = 1/\sqrt{\pi}. \quad (I.62)$$

При вращательном движении момент импульса $M = mvr$ связан с кинетической энергией частицы $T = mv^2/2$ соотношением

$$M = 2r \sqrt{Tm/2}. \quad (1.63)$$

В рассматриваемой задаче $T = E$ и подстановка E из (1.61) в (1.63) приводит к простому соотношению:

$$M = k\hbar. \quad (1.64)$$

При рассмотрении трехмерного жесткого ротатора (уравнение Шредингера в этом случае решается сложно) получается похожее выражение

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (1.65)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$. Это соотношение имеет большое значение в теории атомов и молекул.

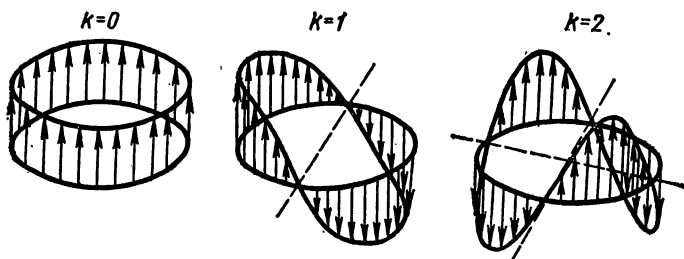


Рис. 15. Графическое изображение волновых функций для одномерного жесткого ротатора

На рис. 15 представлено графическое изображение волновых функций одномерного жесткого ротатора при различных значениях k . Величины ψ показаны вертикальными отрезками, опирающимися на соответствующие точки круга. Видно, что число узловых точек равно $2k$; через них можно провести k прямых, проходящих через центр круга (показаны пунктиром). В трехмерной задаче получается l проходящих через центр узловых поверхностей.

На рассмотренных упрощенных примерах мы познакомились с некоторыми общими квантовомеханическими закономерностями. Теперь можно перейти к рассмотрению движения электронов в реальных системах — атомах химических элементов.

4. Квантовомеханическое объяснение строения атома водорода. Атом водорода устроен наиболее просто — он имеет только один электрон, движущийся в поле ядра. В этом случае входящая в уравнение Шредингера функция потенциальной энергии U принимает вид (см. стр. 19)

$$U = -e^2/r. \quad (1.66)$$

Это небольшое, как могло бы показаться на первый взгляд, усложнение уравнения по сравнению с задачей для потенциального ящика

делает его решение весьма сложной математической задачей, которая не может быть рассмотрена в данной книге. Поэтому мы отметим, только осознанные особенности этого решения и обсудим их физический смысл.

Движение электрона в подобных задачах удобно рассматривать в полярной системе координат, центр которой совпадает с ядром атома (рис. 16). Если в прямоугольной (декартовой) системе координат

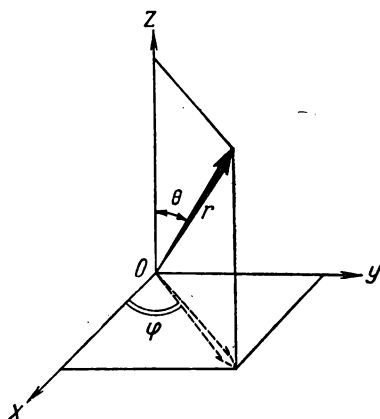


Рис. 16. Полярная система координат

положение частицы задается координатами x , y и z , то в полярной системе оно определяется величиной радиуса-вектора r (расстоянием от центра) и углами θ (угол широты) и φ (угол долготы). Из рис. 16 видно, что полярные координаты связаны с прямоугольными следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi; & y &= r \sin \theta \sin \varphi; \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Как и при решении задачи для трехмерного потенциального ящика, функцию ψ следует представить в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi = (r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi).$$

Выражение $R(r)$ называется *радиальной частью* волновой функции, произведение $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ составляет ее *угловую часть*.

Наличие трех степеней свободы приводит к тому, что в решении появляются три величины, которые могут принимать только целочисленные значения — три квантовых числа; они обозначаются буквами n , l и m_l . Эти величины входят в выражения как радиальной, так и угловой составляющих волновой функции; в самом общем виде результат решения уравнения Шредингера для атома водорода можно выразить записью

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \Phi(\varphi) = f_3(m_l). \quad (1.68)$$

Квантовые числа n , l и m_l могут принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty; & l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1); \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \end{aligned} \quad (1.69)$$

Как мы увидим далее, квантовые числа n , l и m_l характеризуют движение электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме.

Как видно из (1.68), квантовые числа n и l входят в выражение функции R , поэтому они определяют *функцию радиального распределения вероятности пребывания электрона в атоме*. Графики этих функций для атома водорода показаны на рис. 17. По оси ординат здесь отложены значения $R^2(r)$, умноженные на $4\pi r^2$. Введение этого мно-

жителя связано с тем, что при рассмотрении задачи в полярной системе координат элемент объема dv можно представить как объем шарового слоя толщиной dr : $dv = 4\pi r^2 dr$. Умножив ψ^2 на $4\pi r^2$, мы получаем вероятность, отнесенную не к единице объема, а к единице расстояния от ядра атома, — функцию радиального распределения электронной плотности.

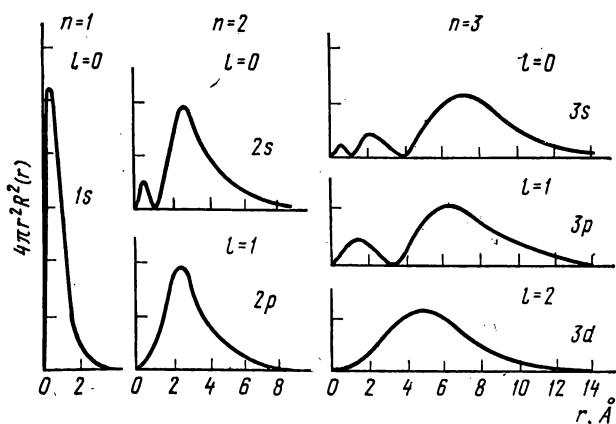


Рис. 17. Радиальное распределение вероятности нахождения электрона для различных состояний атома водорода

Из рис. 17 следует, что в отличие от теории Бора—Зоммерфельда, согласно которой электрон движется по определенным орбитам, квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке атома, однако вероятность его пребывания в различных областях пространства неодинакова. Таким образом, если бы мы могли наблюдать электрон в атоме, то увидели бы, что он чаще бывает в одних местах и реже в других. Поэтому современным представлением отвечает понятие об *электронном облаке*, плотность которого в различных точках определяется величиной ψ^2 . Поэтому в научной литературе вместо термина «орбита» теперь пользуются термином «*орбиталь*», под которым подразумевается совокупность положений электрона в атоме. Каждой орбитали соответствует определенная волновая функция ψ .

Для характеристики состояния электронов в атомах используются следующие обозначения: величина квантового числа n обозначается цифрами, а значения l — строчными буквами в соответствии со схемой

l	0	1	2	3	4	5
обозначение	s	p	d	f	g	h

Первые четыре буквы совпадают с обозначениями спектральных серий (см. стр. 15); возникновение этих серий обусловлено переходами электронов, соответствующими определенным значениям квантового числа l . Две последние буквы — g и h — взяты как стоящие в

алфавите после f . Таким образом, запись $1s$ следует понимать как обозначение электрона, у которого $n = 1$ и $l = 0$; запись $2p$ — как обозначение электрона, у которого $n = 2$ и $l = 1$ и т. п. Число электронов в атоме с данными значениями n и l обозначается индексом сверху. Так запись $2s^2$ (читается «два эс два») показывает, что в атоме есть 2 электрона с $n = 2$ и $l = 0$.

В табл. 1 приведены выражения волновых функций для некоторых состояний электрона в атоме водорода. Они даны в атомных единицах. Кроме того, тригонометрические функции углов для сокращения записи определены через декартовы координаты x , y и z и расстояние r . Аналогичными волновыми функциями характеризуется движение электрона в одноэлектронных ионах (He^+ , Li^{2+} и т. д.); чтобы перейти к выражениям для этих ионов, нужно умножить приведенные волновые функции на $Z^{3/2}$ и подставить Zr вместо r .

Существуют различные способы графического представления волновых функций. С одним из них — кривыми радиального распределения электронной плотности — мы уже познакомились (см. рис. 17). Форму электронного облака в значительной степени определяет угловая составляющая волновой функции $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$.

Таблица 1

Волновые функции электрона в атоме водорода

Обозначение орбитали	Радиальная часть	Угловая часть
$1s$	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2s$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	То же
$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(x/r)$
$2p_z$	То же	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(z/r)$
$2p_y$	»	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(y/r)$
$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}r^2e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}[(x^2 - y^2)/r^2]$
$3d_{xz}$	То же	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(xz/r^2)$
$3d_{z^2}$	»	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}[(3z^2 - r^2)/r^2]$
$3d_{yz}$	»	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(yz/r^2)$
$3d_{xy}$	»	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}(xy/r^2)$

Для ее изображения часто пользуются *полярными диаграммами*. При их построении проводят из начала координат во все стороны отрезки, пропорциональные величинам $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Концы отрезков образуют поверхность, показывающую форму орбитали. Часто также используют полярные диаграммы, представляющие не саму величину

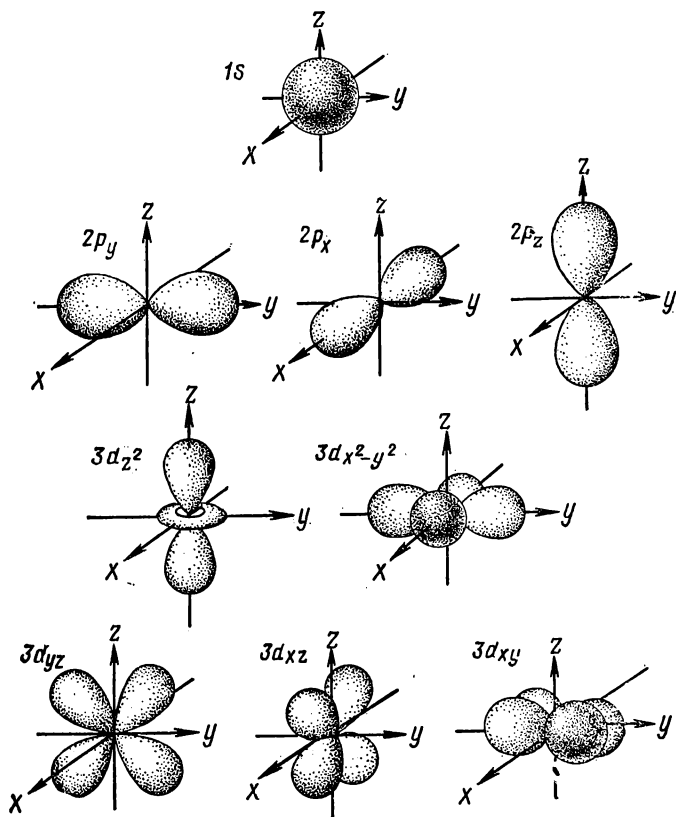


Рис. 18. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы ψ^2)

$\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, а ее квадрат. Такие фигуры для некоторых состояний электрона представлены на рис. 18; полезно сопоставить их с соответствующими формулами табл. 1.

Можно также показать форму электронного облака, изобразив *границную поверхность*, внутри которой находится большая часть облака, скажем, 95%. Если требуется дать на рисунке точное значение волновой функции, то пользуются *контурными диаграммами*, где линии соединяют точки, для которых ψ (или ψ^2) имеет определенное значение. На рис. 19 показаны различные изображения $2p_z$ -орбитали атома водорода. Несмотря на то что представленные здесь

фигуры имеют различную форму, они обладают одинаковой симметрией, характерной для p_z -орбитали. Форма орбиталей важна для понимания особенностей химической связи, и в дальнейшем мы неоднократно будем пользоваться подобными изображениями. На схемах часто рисуют орбитали стилизованно, несколько искажая их форму и пропорции.

5. Квантовые числа электронов в атомах. Квантовые числа характеризуют движение электронов не только в атомах водорода, но и в любых других атомах. Эти характеристики очень важны для понимания свойств веществ и природы химической связи. Поэтому следует подробнее обсудить их смысл.

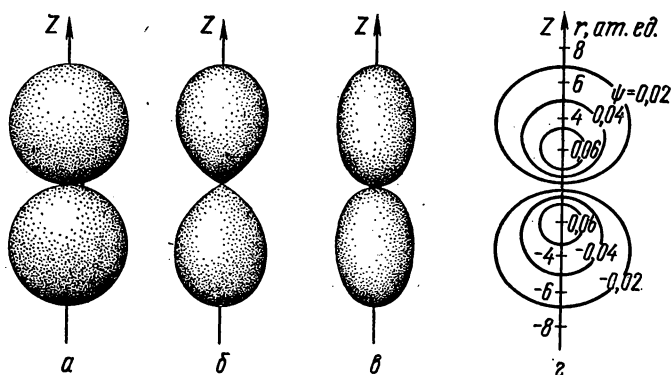


Рис. 19. Изображение $2p_z$ -орбитали:

a — полярная диаграмма ψ , b — полярная диаграмма ψ^2 , c — граничная поверхность ψ^2 , d — контурная диаграмма (ψ — в атомных единицах)

Квантовые числа n , l и m_l определяют геометрические особенности электронного облака. Они также связаны с физическими характеристиками движения электрона.

Квантовое число n равно числу узловых поверхностей орбитали. Узловой поверхностью называется геометрическое место точек, для которых $\psi = 0$. Очевидно, если $\psi = 0$, то $\psi^2 = 0$; поэтому плотность электронного облака на узловой поверхности равна нулю. В число узловых поверхностей включается также поверхность, лежащая на бесконечно большом расстоянии от ядра; как мы знаем, в этом случае ψ всегда равна нулю.

Существование узловых поверхностей в распределении электронной плотности связано с общими закономерностями микромира. Движение микрочастиц описывается соотношениями, аналогичными уравнениям волнового движения. В любой волне имеются точки, где смещение колеблющейся величины равно нулю. Если колебательный процесс происходит в трех измерениях, то совокупность данных точек образует узловую поверхность.

Узловые поверхности в атомах бывают двух видов — не проходящие через центр атома (ядро) и проходящие через него. Первые являются сферами, центр которых совпадает с ядром; вторые — плоскими или коническими поверхностями. Наличие сферических узловых поверхностей проявляется в радиальной части волновой функции — на определенных расстояниях от ядра ψ бывает равна нулю; это хорошо видно из рис. 17.

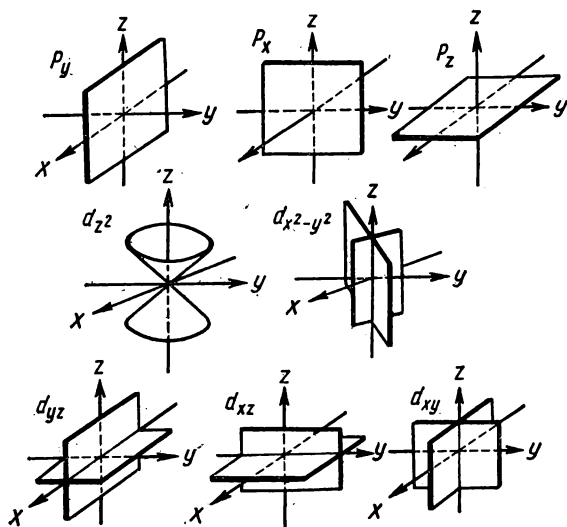


Рис. 20. Расположение узловых поверхностей для различных состояний электрона

Величина l показывает, сколько узловых поверхностей волновой функции электрона проходит через ядро. Как указывалось, одна из узловых поверхностей всегда лежит на бесконечно большом расстоянии от ядра. Отсюда понятно, что l может изменяться в пределах от 0 до $n - 1$. На рис. 20 показано расположение узловых поверхностей, проходящих через центр атома, для различных состояний электрона. Полезно сравнить этот рисунок с рис. 18.

Таким образом, l определяет форму (точнее симметрию) орбитали. Все s -орбитали ($l = 0$) сферические (угловая составляющая волновой функции постоянна; узловых поверхностей, проходящих через ядро, нет), p -орбитали имеют форму гантели, d -орбитали — четырехлепестковой розетки и т. д.

Как уже отмечалось, в соответствии с представлениями квантовой механики, электрон в атоме может находиться на любом расстоянии от ядра, однако вероятность его пребывания в разных местах атома различна. Зная распределение электронной плотности в атоме, можно вычислить *среднее расстояние* электрона от ядра $r_{\text{ср}}$, которое характе-

ризует размер орбитали; $r_{\text{ср}}$ можно найти интегрированием функции радиального распределения. Величина $r_{\text{ср}}$ определяется значениями n и l ; для электрона в атоме водорода и в водородоподобных ионах эта зависимость выражается соотношением

$$r_{\text{ср}} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}, \quad (1.70)$$

где Z — заряд ядра и a_0 — радиус первой боровской орбиты. Из уравнения (1.70) видно, что величина $r_{\text{ср}}$ приблизительно пропорциональна n^2 . Таким образом, можно сказать, что значение n определяет размер орбитали электрона.

Следует отметить, что максимум вероятности нахождения электрона в атоме водорода для $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т. п. состояний совпадает с радиусом соответствующей боровской орбиты (см. рис. 17).

Энергия электрона в атоме водорода зависит только от величины n ; решение уравнения Шредингера дает соотношение

$$E = -\left(\frac{1}{2}\right) (m_e e^4 / n^2 \hbar^2). \quad (1.71)$$

Как видно, получается то же выражение, что и в теории Бора [см. уравнение (1.21)], но в отличие от последней квантовая механика приходит к этому результату, не прибегая к произвольному предположению о возможности движения электрона по определенному набору орбит, задаваемому рядом целых чисел.

Ввиду того, что n определяет основную характеристику электрона в атоме водорода — его энергию, эта величина получила название *главного квантового числа*. Квантовое число l называется *орбитальным*; оно определяет величину *орбитального момента импульса* электрона M , а именно

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)}.$$

Эта формула совпадает с уравнением (1.65) для трехмерного жесткого ротатора. Величина l , характеризующая вращательную составляющую движения электрона, может принимать нулевое значение по причинам, изложенным на стр. 37.

Как мы знаем (см. стр. 18), момент импульса является вектором. Его направление определяется квантовым числом m_l . Иными словами, m_l характеризует расположение орбитали в пространстве. Направление вектора может быть задано величиной проекции на какую-либо ось, например на ось z (может быть найдена проекция орбитального момента только на одну ось, нахождение других проекций не допускается соотношением неопределенностей; если мы знали три проекции, то была бы известна траектория электрона). Проекция орбитального момента импульса определяется соотношением

$$M_z = \hbar m_l. \quad (1.72)$$

Квантовое число m_l называется магнитным*, так как от него зависит проекция *орбитального магнитного момента электрона* (см. приложение 8).

Квантовые числа n , l и m_l , фигурирующие в решении уравнения Шредингера для атома водорода, не полностью определяют движение электронов в атомах. Изучение спектров и другие исследования показали, что к этим характеристикам следует добавить еще одну. Это связано с тем, что, как показывает опыт, электрон имеет четвертую степень свободы; упрощенно можно сказать, что он вращается вокруг собственной оси. Это движение называется *спином***, оно обуславливает наличие у электрона *собственного момента импульса*. Это столь же фундаментальное свойство электрона, как его заряд и масса***. Как показали экспериментальные исследования, проекция собственного момента количества движения электрона может иметь только два значения $+\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$; знаки «плюс» и «минус» соответствуют различным направлениям вращения электрона. Таким образом, *спиновое квантовое число m_s* может иметь только два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, т. е. отличаться, как и остальные квантовые числа, на единицу****. Учет спина в выражении для волновой функции может быть осуществлен введением множителя.

Четыре квантовых числа n , l , m_l и m_s полностью характеризуют движение электрона в атоме. Никаких других независимых от квантовых чисел характеристик у этого движения не может быть.

Поскольку энергия электрона в атоме водорода определяется величиной n и не зависит от остальных квантовых чисел, то, очевидно, может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Эти состояния являются вырожденными (см. стр. 35). Вырождение исчезает при воздействии на электрон в атоме внешнего электрического или магнитного поля. Электрон в состоянии с одним и тем же n ,

* Поскольку абсолютная величина m не может превышать величину l [см. (1.69)], соотношения (1.71) и (1.72) показывают, что величина проекции орбитального момента импульса всегда меньше его полной величины. Это также является следствием соотношения неопределенностей. Если бы проекция орбитального момента на ось z была равна его величине, то мы знали бы, что его проекции на оси x и y равны нулю; таким образом, были бы известны величина и точное направление вектора момента импульса электрона, а это противоречит соотношению неопределенностей.

** От английского слова «spin», означающего вращение, кручение, кружение. Слова «вращается вокруг собственной оси» нужно понимать только в том смысле, что электрон имеет собственный вращательный момент. Представляя электрон как вращающийся заряженный шарик нельзя; в частности, если, пользуясь уравнениями электродинамики, рассчитать скорость движения точки на поверхности такого шарика, то получится, что она больше скорости света. Как и другие характеристики движения микрочастиц, спин принципиально невозможно связать с какой-либо наглядной моделью, использующей макроскопическое понятие.

*** Следует иметь в виду, что существуют частицы, обладающие целым (в частности, нулевым) спином.

**** Согласно квантовой механике величина собственного момента импульса электрона $M_{\text{собст}}$ определяется уравнением, аналогичным (1.65), где вместо l стоит квантовое число s , которое может принимать только одно значение $+\frac{1}{2}$; отсюда $M_{\text{собст}} = (\sqrt{3}/2) \hbar$.

но различными l , m_l или m_s по-разному взаимодействует с внешним полем; в результате энергии этих состояний становятся неодинаковыми. Этим объясняется расщепление спектральных линий при помещении источника излучения в электрическое или магнитное поле (эффекты Штарка и Зеемана).

Очевидно, все, что было сказано об атоме водорода, полностью применимо к другим аналогичным одноэлектронным системам — ионам He^+ , Li^{2+} и т. д. Энергия электрона в этом случае выразится соотношением

$$E = - (1/2) (m_e e^4 Z^2 / n^2 \hbar^2). \quad (1.73)$$

6. Многоэлектронные атомы. Как и в атоме водорода, в многоэлектронных атомах состояние каждого электрона определяется значениями четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s ; эти числа могут принимать те же значения, что и в атоме водорода.

В многоэлектронных атомах электрон движется не только в поле ядра, но и в поле других электронов; влияние этого фактора приводит к тому, что энергии электронов, обладающих одинаковым n , но разными l , становятся различными (причины этого явления обсуждены ниже, стр. 75). Поэтому энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется значениями двух квантовых чисел n и l . При этом энергия возрастает как с увеличением n , так и с увеличением l . Зависимость энергии от l становится тем более заметной по сравнению с зависимостью от n , чем больше электронов содержит атом. Так, для наиболее удаленного от ядра электрона в атоме натрия разность энергий для уровней с квантовыми числами $n = 3$, $l = 0$ ($3s$) и $n = 3$, $l = 1$ ($3p$) равна 2,1 эВ; эта величина приближается к разности энергий уровней с $n = 3$, $l = 0$ ($3s$), и $n = 4$, $l = 0$ ($4s$), которая составляет около 3,1 эВ. Для атомов, содержащих еще большее число электронов, влияние l на энергию электрона в некоторых случаях может оказаться более значительным, чем влияние n , — обстоятельство, определяющее особенности строения ряда многоэлектронных атомов.

В общем, энергетические уровни в многоэлектронных атомах описываются следующей закономерностью: уровни ns , $(n-1)d$ и $(n-2)f$ сравнительно мало различаются по энергии и всегда имеют более низкую энергию, чем уровень np . Таким образом, последовательность энергетических уровней в порядке возрастания энергии примерно следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p.$$

На рис. 21 представлена схема, показывающая относительное расположение энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Для того чтобы не делать чертеж слишком растянутым, уровни, соответствующие $n = 1$ и $n = 2$, расположены выше, чем в действительности. Схема является приблизительной (она примерно справедлива для первых двадцати элементов), так как расположение уровней заметно изменяется при переходе от одних атомов к другим (см. стр. 71—73).

Состояние электронов в многоэлектронных атомах всегда отвечает квантовомеханическому закону, сформулированному Паули (*принцип Паули*). Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Принцип (запрет) Паули ограничивает число электронов в атоме, обладающих определенным значением n . Найдем эти числа для $n = 1$ и $n = 2$.

Если $n = 1$, то l и m_l могут принимать только нулевые значения [см. (1.69)]. Поэтому электроны с $n = 1$ могут отличаться только значениями спиновых квантовых чисел. Таким образом, в атоме может быть только два электрона с главным квантовым числом $n = 1$:

	n	l	m_l	m_s
1-й электрон	1	0	0	+1/2
2-й электрон	1	0	0	-1/2

Рассуждая аналогичным образом, мы найдем, что в случае $n = 2$ может быть только 8 не повторяющих друг друга комбинаций четырех квантовых чисел:

n	l	m_l	m_s	n	l	m_l	m_s
2	0	0	+1/2	2	1	0	+1/2
2	0	0	-1/2	2	1	0	-1/2
2	1	-1	+1/2	2	1	+1	+1/2
2	1	-1	-1/2	2	1	+1	-1/2

Подобным же образом можно было бы найти, что для $n = 3$ максимальное число электронов равно 18; для $n=4$ оно равно 32 и т. д. В общем случае максимальное число электронов в атоме, которые могут обладать данным значением n , равно $2n^2$. В табл. 2 эти результаты представлены в обобщенной форме.

Поскольку величина n определяет среднее расстояние электрона от ядра, совокупность электронов в атоме, обладающих одинаковым значением n , мы будем называть *электронным слоем*. Электронные слои обозначаются прописными буквами в соответствии со следующей схемой:

n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение слоя	K	L	M	N	O	P	Q

Совокупность электронов с одинаковым значением l будем называть *электронной оболочкой*; различают s -оболочки, p -оболочки и т. д.*.

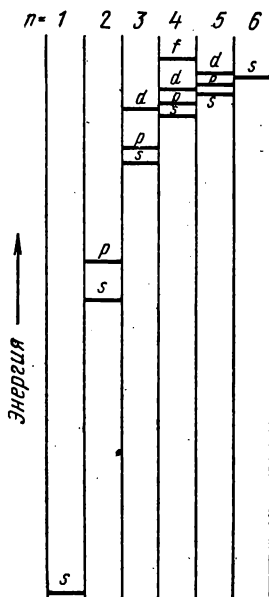
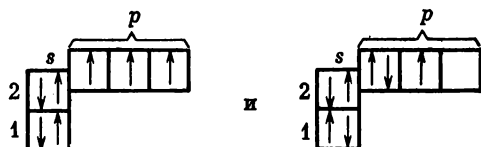


Рис. 21. Энергетические уровни в многоэлектронных атомах (примерная схема)

* Указанные термины употребляются не всеми авторами. Вместо выражений «слой» и «оболочка» часто пишут «оболочка» и «подоболочка», «уровень» и «подуровень».

Согласно изложенному число электронов в электронном слое не может превышать $2n^2$, таким образом, в первом слое не может быть более двух электронов, во втором — более 8 и т. д. Максимальное число электронов в оболочке равно $2(2l + 1)$.

Если в s -оболочке могут быть только два электрона (с противоположными спинами), то уже в p -оболочке их число может достигнуть шести. Поэтому возникает вопрос, каким образом ориентированы спины электронов. Так, для атома азота конфигурации $1s^2 2s^2 2p^3$ (2 электрона в первом слое, 5 — во втором) отвечают два мыслимых варианта:



Каждой ячейке на этих схемах соответствует определенная орбиталь. На каждой орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами. В первой схеме все p -электроны имеют разные значения m_s , во второй — у двух p -электронов они одинаковы.

Какому из этих двух вариантов следует отдать предпочтение? Этот вопрос тем более уместен, что число мыслимых вариантов для тяжелых атомов может стать значительным, так как в d -оболочках число ячеек равно пяти, а в f -оболочках — семи, т. е. в первой может быть десять, а во второй четырнадцать электронов.

Квантовая механика и анализ спектров показывают, что заполнение квантовых ячеек, отвечающее низшему энергетическому состоянию атома, происходит следующим образом. При заполнении оболочки электроны сначала располагаются по ячейкам, отвечающим различным значениям магнитного квантового числа, и только после того как все ячейки в оболочке заполнены, при дальнейшем прибавлении электронов в ячейках появляются по два электрона с противоположно направленными спинами. Иными словами, заполнение электронных оболочек происходит таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным*. Это важное положение носит название *правила Хунда*.

В следующей части книги будет показано, что периодичность химических и физических свойств элементов обусловлена постепенным заполнением электронных слоев; при этом в строении каждого последующего слоя повторяются особенности строения предыдущего слоя.

7. Происхождение спектров. Если атом не подвергается никаким внешним воздействиям, то его электроны находятся в таких состояниях, в которых их энергия минимальна. Состояние с минимальной энергией называется *нормальным* или *основным* состоянием атома.

* Спин, определяемый собственным моментом импульса электрона, является вектором, поэтому он обозначается стрелкой. Суммарный спин двух электронов с противоположными спинами равен нулю.

Таблица 2

Квантовые числа для различных состояний электронов

n	1			2			3																																			
l	0			1			0			1			2																													
m_l	0			0			± 1			0			± 1			± 2																										
m_s	$\begin{smallmatrix} +1/2 \\ -1/2 \end{smallmatrix}$			$\begin{smallmatrix} +1/2 \\ -1/2 \end{smallmatrix}$			$\begin{smallmatrix} +1/2 \\ -1/2 \end{smallmatrix}$			$\begin{smallmatrix} +1/2 \\ -1/2 \end{smallmatrix}$			$\begin{smallmatrix} +1/2 \\ -1/2 \end{smallmatrix}$			$\begin{smallmatrix} +1/2 \\ -1/2 \end{smallmatrix}$																										
Символы орбиталей	1s			2s			2p _z			2p _x			2p _y			3s			3p _z			3p _x			3p _y			3d _{z²}			3d _{xz}			3d _{yz}			3d _{x²-y²}			3d _{xy}		
Максимальное число электронов с данным значением l .	2			2			2			6			6			2			6			6			10																	
Максимальное число электронов с данным значением n	2			8									18																													

При сообщении атому энергии (в результате столкновения с другим атомом, поглощения кванта света, электронного удара и т. п.) один или несколько электронов в атоме могут перейти на более высокий энергетический уровень; в этом случае атом становится *возбужденным*. В возбужденном состоянии атом, как правило, находится очень короткое время (порядка 10^{-8} — 10^{-9} с), после чего электрон возвращается на наиболее низкий энергетический уровень и атом снова переходит в нормальное состояние. Если между низшим уровнем энергии и тем уровнем, на котором находится электрон, имеются промежуточные уровни, то указанный переход может совершаться в несколько этапов.

При переходе электрона с более высокого энергетического уровня на более низкий излучается квант света, частота которого в соответствии с уравнением Планка (1.9) определяется соотношением

$$E_2 - E_1 = h\nu. \quad (1.74)$$

Эта частота характеризует соответствующую линию спектра. Таким образом, появление каждой спектральной линии обусловлено переходом электрона с одного энергетического уровня на другой (см. рис. 6). Поэтому спектр элемента позволяет судить об энергетических переходах электронов, происходящих при возвращении атома из возбужденного состояния в нормальное.

Переходы электронов, принадлежащих к внутренним слоям, дают *рентгеновское излучение*, длина волн которого значительно меньше, чем длина волн видимого света. Это обусловлено тем, что внутренние электроны более прочно связаны с ядром; поэтому их переходы сопряжены с большими энергетическими изменениями, что, согласно уравнению (1.74), приводит к излучению высокой частоты и, следовательно, малой длины волны. Рентгеновские спектры состоят из небольшого числа линий; их частоты закономерно изменяются с возрастанием заряда ядра при переходе от одного элемента к другому (см. стр. 57).

Переходы внешних электронов в атомах сопряжены с меньшими энергетическими изменениями и обуславливают возникновение спектра в видимой и ультрафиолетовой областях.

Исследование спектров дает возможность определить электронное строение атомов элементов — найти значения квантовых чисел и энергии электронов в атомах (обычно под термином «электронное строение атома» понимают его строение в нормальном состоянии).

Определение электронного строения по спектральным данным во многих случаях очень сложно. Для этого необходимо установить принадлежность линий в спектре к определенным сериям и выяснить, используя правила квантовой механики, каким переходом обусловлено появление каждой из спектральных линий. Учитывая огромное количество линий в спектрах, можно понять трудность этой задачи. Однако в результате кропотливой работы большого числа исследователей в настоящее время известно электронное строение большинства элементов. Большую роль в деле систематизации и расшифровки атомных спектров сыграл периодический закон Д. И. Менделеева.

На рис. 22 в качестве примера приведена схема энергетических уровней наружного электрона в атоме лития. Линии, соединяющие различные уровни, показывают переходы электронов; на схеме указаны длины волн (в Å) соответствующих спектральных линий. Как видно, для внешнего электрона в атоме лития 2s-состояние есть состояние с наименьшей энергией. При помощи данной схемы можно построить спектр лития. Исследователь, изучающий спектры, решает обратную задачу — на основании спектра он должен построить диаграмму, подобную изображенной на рис. 22.

Энергетические уровни и распределение электронной плотности в многоэлектронных атомах, так же как и в атоме водорода, в принципе могут быть рассчитаны теоретически методами квантовой механики; однако здесь встречаются огромные математические трудности. В таких расчетах приходится решать уравнение Шредингера для многих частиц. Оно имеет вид

$$\sum_{k=1}^N \left[\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{e^2 Z}{r_k} - U_k \right) \psi \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0. \quad (1.75)$$

Здесь суммирование распространяется на все электроны, имеющиеся в атоме (r_k — расстояние k -го электрона от ядра), а член U_k учитывает энергию отталкивания данного электрона от других; он равен сумме e^2/r_{ki} , взятой от $i = 1$ до $i = N$, где r_{ki} — расстояние между k -м и i -м электронами. Таким образом, даже для простейшего многоэлектронного атома — гелия — одна только сумма вторых производных содержит шесть членов. Точное решение такой задачи пока не найдено, однако разработаны приближенные методы. Они весьма сложны, и выполнение численных расчетов является чрезвычайно трудоемким; в настоящее время для этого используют электронные вычислительные машины.

8. Энергетические характеристики атомов — энергия ионизации и сродство к электрону. Поведение атомов в химических процессах в значительной мере зависит от того, насколько прочно их электроны удерживаются на своих орбиталях. Поэтому важной характеристикой

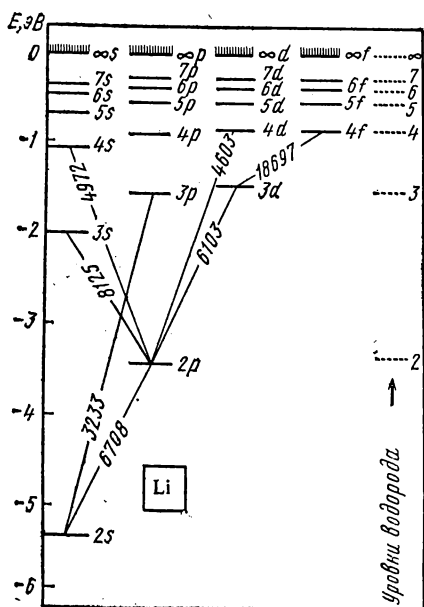


Рис. 22. Схема, показывающая возникновение спектра лития. Для сравнения даны уровни энергии электрона в атоме водорода

является *энергия ионизации* — энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, находящегося в нормальном состоянии. Это понятие применимо и к молекулам. Величину энергии ионизации, так же как и уровни энергии электронов в атомах, можно определить из спектральных данных.

Коротковолновая граница спектральной серии, отвечающей переходам электрона в основное состояние, соответствует выделению энергии при переходе электрона, находящегося за пределами атома, в основное состояние. Очевидно, для отрыва электрона от атома необходимо затратить ту же энергию. Таким образом, энергия ионизации может быть вычислена по уравнению Планка (1.9) из частоты, соответствующей коротковолновой границе указанной серии; терм, отвечающий наиболее низкому энергетическому уровню, называют *основным*.

Энергию ионизации можно определить и другими способами, в частности, методами *электронного удара* и *фотоионизации*. Энергия ионизации обычно выражается в электрон-вольтах; ее часто называют *ионизационным потенциалом*, имея в виду разность потенциалов (выраженную в вольтах), под действием которой электрон приобретает энергию, равную энергии ионизации.

Энергию ионизации атома водорода легко рассчитать теоретически; из уравнения (1.71) видно, что она выражается соотношением

$$I = \frac{1}{2} (m_e e^4 / \hbar^2); \quad (1.76)$$

подстановка значений входящих в него величин дает $I = 13,60$ эВ.

Для многоэлектронных атомов существует несколько энергий ионизации I_1, I_2, \dots , соответствующих отрыву первого, второго и т. д. электронов; при этом всегда

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots, \quad (1.77)$$

так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заряд образующегося положительного иона, который сильнее притягивает электрон.

В табл. 3 приведены значения энергий ионизации некоторых атомов. Из нее следует, что наименьшее значение I_1 имеют щелочные металлы и что для данного элемента при переходе от одного значения I к другому часто наблюдается резкое изменение потенциала ионизации. Так, для бора отрыв 4-го и 5-го электронов требует примерно десятикратной (по сравнению с 1, 2 и 3-м электронами) затраты энергии. Последнее обстоятельство непосредственно свидетельствует о группировке электронов в слои. В табл. 3 указанные скачки отмечены ступенчатыми линиями.

На рис. 23 показаны (без соблюдения масштаба) уровни энергии и значения I_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) для бора и его ионов. Возрастание энергии связи $1s$ - и $2s$ -электронов с ядром по мере роста i объясняется уменьшением размера иона с увеличением его заряда. Хотя в принципе можно осуществить любую степень ионизации, химика интересуют лишь первые энергии ионизации, так как 1 эВ эквивалентен 23,1 ккал/г-атом. Поэтому энергетические эффекты химических про-

Таблица 3

Энергии ионизации атомов некоторых элементов

Атом	I эВ				
	1	2	3	4	5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	75,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	392,00
N	14,53	25,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214
Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60
Mg	7,644	15,031	80,12	109,29	141,23
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0
K	4,339	31,81	46	60,90	82,6
Ca	6,111	11,868	51,21	67	84,39

цессов соизмеримы именно с первыми энергиями ионизации (см. стр. 120). Действительно, если химические процессы сопровождаются выделением или поглощением энергии порядка десятков и сотен килокалорий на моль, то, например, процесс отрыва семи электронов от атома фтора $F \rightarrow F^{7+}$ потребовал бы более 15 000 ккал/г-ат.

Энергии ионизации являются весьма важными характеристиками атомов; в этом мы убедимся ниже, здесь же значение этих величин в химии можно иллюстрировать следующим примером. В 1962 г.

Бартлетт (Канада) синтезировал соединение O_2PtF_6 . Теоретические соображения привели его к выводу, что это соединение состоит из ионов O_2^+ и $[PtF_6]^-$. Тогда Бартлетт обратил внимание на то, что энергии ионизации молекулы O_2 и атома Хе почти одинаковы (соот-

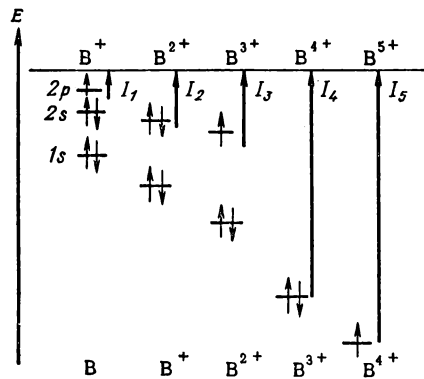


Рис. 23. Энергия ионизации и уровни энергии атома и ионов бора (схема)

ветственно 12,2 и 12,13 эВ); отсюда было сделано заключение о возможности получить аналогичное соединение с ксеноном. Действительно, путем взаимодействия Хе с PtF_6 Бартлетт синтезировал XePtF_6 . Так было положено начало получению соединений благородных газов — одному из замечательных достижений химии.

Электроны в атомах удерживаются полем ядра; это поле притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома; правда, этот электрон испытывает отталкивание электронов атома. Теоретический расчет и экспериментальные данные показывают, что для многих атомов энергия притяжения дополнительного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания от электронных оболочек; эти атомы могут присоединять электрон, образуя устойчивый отрицательный однозарядный ион. Энергия отрыва электрона от такого иона определяет *сродство атома к электрону*. Подобно энергии ионизации сродство к электрону обычно выражают в электрон-вольтах.

Квантовомеханические расчеты показывают, что при присоединении двух и более электронов к атому энергия отталкивания всегда больше энергии притяжения — сродство атома к двум и более электронам всегда отрицательно. Поэтому одноатомные многозарядные отрицательные ионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и т. п.) в свободном состоянии существовать не могут. Как мы увидим в дальнейшем (см. стр. 209), есть основания полагать, что такие ионы не существуют и в молекулах и в кристаллах; поэтому запись формул $\text{Ca}^{2+}\text{S}^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$ и т. п. следует рассматривать лишь как весьма грубое приближение.

Сродство к электрону известно не для всех атомов. В табл. 4 приводятся его значения для атомов некоторых элементов. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов. От фтора к иоду сродство к электрону сначала несколько возрастает, а затем медленно падает. О вычислении значений сродства к электрону см. стр. 269.

Таблица 4

Сродство к электрону атомов некоторых элементов

Атом	E , эВ	Атом	E , эВ	Атом	E , эВ	Атом	E , эВ
H	0,754	C	1,27	Na	0,34	S	2,08
He	-0,22	N	-0,21	Mg	-0,22	Cl	3,61
Li	0,59	O	1,47	Al	0,5	Br	3,37
Be	0,38	F	3,45	Si	1,84	I	3,08
B	0,30	Ne	-0,22	P	0,8	Se	2,02

ЧАСТЬ II

**ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
И СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ**

ВВЕДЕНИЕ

1. Современная формулировка периодического закона. Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г. и сформулирован им следующим образом: свойства простых тел*, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.

Д. И. Менделеев полагал, что периодический закон является отражением глубоких закономерностей во внутреннем строении вещества. Он писал в «Основах химии»: «...периодический закон не только обнял взаимные отношения элементов, но и придал некоторую законченность учению о фэрмах соединений, образуемых элементами, позволил видеть правильность в изменениях физических и химических свойств простых и сложных тел. Подобные отношения дают возможность предугадать свойства еще опытом не изученных простых и сложных тел, а поэтому готовят почву для построения атомной и молекулярной механики».

Выражением периодического закона является *периодическая система элементов*. Как известно, функциональные зависимости могут быть выражены тремя способами: при помощи уравнений, в виде графиков и в виде таблиц. Для периодического закона наиболее удобным оказался последний способ выражения. Были предложены сотни различных вариантов периодической системы, однако широкое применение получили только те из них, которые весьма близки к таблице, составленной Д. И. Менделеевым.

Изучение строения атомов показало, что периодическая система может быть представлена таблицей, в которой э л е м е н т ы р а с -

* Простым телом (теперь говорят «простое вещество» или «элементарное вещество») называли вещество, состоящее из атомов с одинаковым зарядом ядра, т.е. из атомов одного элемента. Примерами таких веществ являются металлический натрий, алмаз, графит, аргон и т.д. Химический элемент представляет совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра; эти атомы могут находиться как в простых веществах, так и в соединениях.

положены в определенном порядке в соответствии со строением электронных оболочек их атомов. Можно поражаться гениальности Д. И. Менделеева, который составил эту таблицу так, что она, будучи довольно простой, тем не менее отражает все основные детали в строении атомов, и на протяжении более 100 лет не претерпела никаких принципиальных изменений.

Электронное строение атома в нормальном (невозбужденном) состоянии определяется числом электронов в атоме. Если атом не возбужден, электроны занимают такие орбитали, на которых их энергия минимальна. Число электронов в атоме равно положительному заряду ядра. Таким образом, заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства элементов. Поэтому в настоящее время периодический закон формулируется следующим образом: свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов*.

В большинстве случаев возрастание заряда ядра (увеличение в нем числа протонов) сопровождается также и увеличением среднего значения масс изотопов, образующих элемент, — атомного веса элемента. Благодаря этому обстоятельству Д. И. Менделееву удалось составить периодическую систему, расположив элементы в порядке возрастания атомных весов. Данное правило не выполняется для четырех пар элементов: Ag и K, Co и Ni, Te и I, Th и Pa; первый из элементов каждой пары имеет немного больший атомный вес, чем второй, хотя заряд ядра атома у него меньше. Д. И. Менделеев расположил K, Ag, Co, Ni, Te и I в таблице не в порядке возрастания атомных весов; современная формулировка периодического закона устранила это кажущееся несоответствие**.

Периодический закон указывает на периодический характер функциональной зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов; такой вид имеет эта зависимость для огромного числа самых разнообразных характеристик элементов. На рис. 24, а и б показаны графики зависимости атомных объемов*** и температур плавления, а на рис. 24, в — первых энергий ионизации атомов от порядкового номера элементов. Эти зависимости выражаются периодическими кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Аналогичный характер имеет подобная зависимость и для многих других свойств (коэффи-

* Слова «свойства простых веществ, свойства и формы соединений элементов» выражаются в настоящее время обобщающим их термином «свойства элементов».

** Первый элемент каждой из этих пар содержит сравнительно много тяжелого изотопа. Так, аргон, состоящий из изотопов с массовыми числами 36, 38 и 40, содержит 99% $^{40}_{18}\text{Ar}$; калий же, состоящий из изотопов с массовыми числами 39, 40 и 41, содержит 93% $^{39}_{19}\text{K}$ (у кобальта известен один стабильный изотоп $^{59}_{27}\text{Co}$, но у никеля преобладает изотоп $^{58}_{28}\text{Ni}$).

*** Атомным объемом называется объем, занимаемый грамм-атомом простого вещества; он равен частному от деления грамм-атомного веса на плотность.

циенты сжимаемости, коэффициенты расширения, температуры кипения, магнитные свойства, энергии диссоциации, радиусы ионов и т. д.), в том числе и химических (в частности, теплот образования соединений, например оксидов).

Периодичность свойств может проявляться весьма нечетко или даже не обнаруживаться, если при изучении элементов не будут соблюдены соответствующие условия. Так, многие физические свойства (температура плавления, плотность, твердость и др.) зависят от строения вещества. Поэтому сопоставлять значения этих свойств надо для тождественных структур, в частности, сравнивать атомные радиусы при одинаковом окружении атомов. Весьма мало свойств, для которых отсутствует периодическая зависимость от порядковых номеров.

На первый взгляд, к непериодическим свойствам можно отнести удельную теплоемкость простых веществ. Действительно, атомная теплоемкость C — произведение удельной теплоемкости c (кал/г·град) на атомный вес A , согласно *правилу Пти и Дюлонга*, есть величина, приблизительно постоянная:

$$C = cA \approx 6,3. \quad (II.1)$$

Правило Пти и Дюлонга имело в свое время большое значение для нахождения правильных величин атомных весов. Оно показывает, что с ростом атомного веса удельная теплоемкость плавно уменьшается; таким образом, данное свойство как будто бы не обнаруживает периодичности. Справедливость этого правила иллюстрируется на рис. 25: если исключить самые легкие элементы, то точки на графике для 273 К действительно группируются вокруг одной горизонтали. Однако если точки на графике $C = f(Z)$ при 273 К тяготеют к горизонтали 6,3, то расположение точек на том же графике при 50 К свидетельствует о периодичности изменения теплоемкости. В связи с этим кривая для $t = 0^\circ$ С на рис. 25 указывает скорее не на приближенность уравнения (II.1), а на проявление периодичности, сглаженной повышением температуры (обратите внимание на расположение точек для щелочных металлов).

Непериодическим свойством можно считать частоту линий рентгеновского спектра. Эта величина плавно изменяется с увеличением порядкового номера элемента в соответствии с уравнением

$$\sqrt{\bar{\nu}} = A(Z - b); \quad (II.2)$$

здесь $\bar{\nu}$ — волновое число определенной (первой, второй и т. д.) линии серии рентгеновского спектра; Z — порядковый номер элемента; A и b — константы. Справедливость уравнения (II.2) иллюстрируется рис. 26. Эта закономерность была установлена экспериментально в 1913 г. Мозели (Англия). Работа Мозели позволила доказать, что заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента, и подтвердила правильность расположения элементов в периодической системе.

Уравнение (II.2) легко может быть получено теоретически. Как мы знаем (см. стр. 50), рентгеновский спектр обусловлен переходами

электронов между внутренними оболочками атома. Для атомов и ионов с одним электроном терм выражается соотношением (1.7). Видоизменим это соотношение применительно к электрону на одной из внутренних оболочек атома. Электроны, находящиеся на большем расстоянии от ядра, чем рассматриваемый, оказывают малое влияние на энергию последнего, так как они значительно менее прочно связаны с ядром; их воздействием на рассматриваемый электрон можно пренебречь. Те электроны, которые находятся между рассматриваемым электроном и ядром, уменьшают его притяжение к ядру. Этот эффект

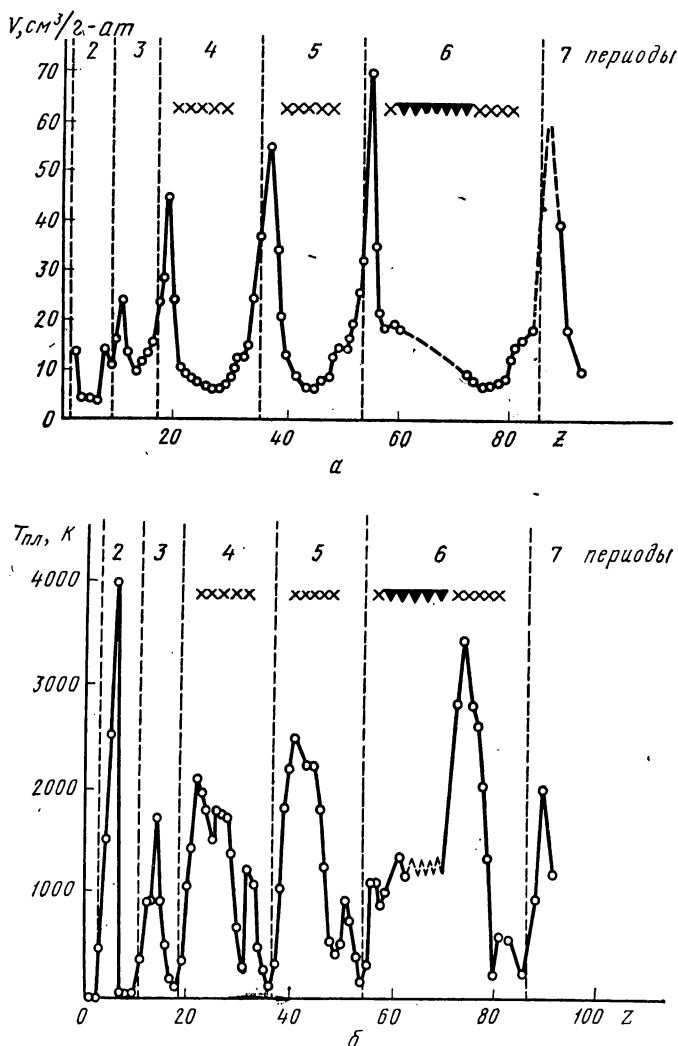


Рис. 24. Зависимость от порядкового номера элемента a — атомного объема простых веществ; $б$ — их температуры плавления;

можно формально рассматривать как уменьшение действующего на электрон заряда ядра на некоторую величину b , называемую *постоянной экранирования*. Тогда выражение для терма приобретает вид $T = R[(Z-b)^2/n^2]$. Отсюда можно найти волновое число:

$$\bar{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = (Z-b)^2 R \left[\left(1/n_1^2\right) - \left(1/n_2^2\right) \right].$$

Если рассматривать переходы между одними и теми же энергетическими уровнями в разных атомах, то величина $R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$ будет постоянной; обозначим ее A^2 . Тогда получим уравнение $\bar{\nu} = A^2(Z-b)^2$, тождественное формуле Мозели (II.2).

Возникновение рентгеновских спектров связано с перемещением электронов, расположенных близко к ядру. Казалось бы, закон Мозели свидетельствует об отсутствии периодичности в свойствах внутренних электронов. Однако уравнение (II.2) справедливо только потому, что в данном случае речь идет об изменении энергетики электрона с одинаковым набором значений квантовых чисел по ходу возрастания порядкового номера. При этом условии энергия связи электрона с ядром будет плавно увеличиваться с возрастанием заряда ядра. Если же рассматривать высокие энергии ионизации, то они будут периодической функцией Z , так как в этом случае мы будем иметь дело с электронами, обладающими различным набором квантовых чисел.

Таким образом, периодичность присуща электронной оболочке в целом, а не только ее периферии.

2. Структура периодической системы. В соответствии с периодическим изменением свойств элементов система Д. И. Менделеева состоит из нескольких *периодов*. Схематически это представлено на рис. 27, на котором указаны порядковые номера первого, предпоследнего и последнего элемента каждого периода. Три периода (1, 2 и 3) — *малые*, однорядные; первый содержит лишь два элемента, второй и третий — по восемь. Остальные периоды — *большие*; в двух из них

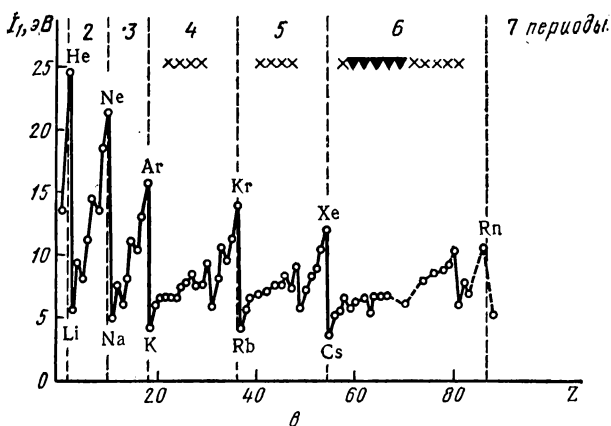


Рис. 24: Продолжение

\circ — первой энергии ионизации. Знаком X отмечены элементы побочных подгрупп, знаком \blacktriangledown — лантаноиды и актиноиды

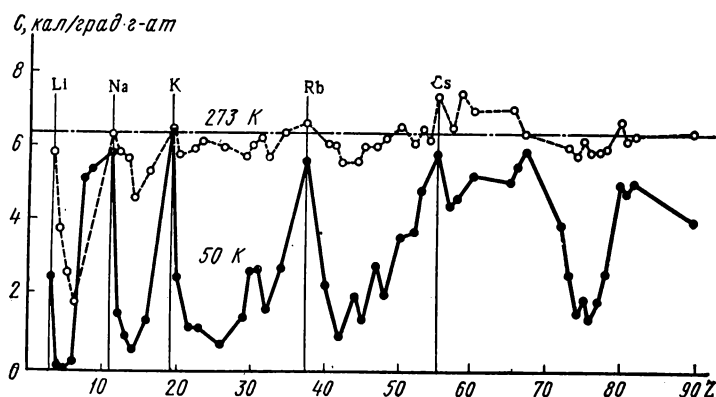


Рис. 25. Зависимость атомной теплоемкости от порядкового номера элемента

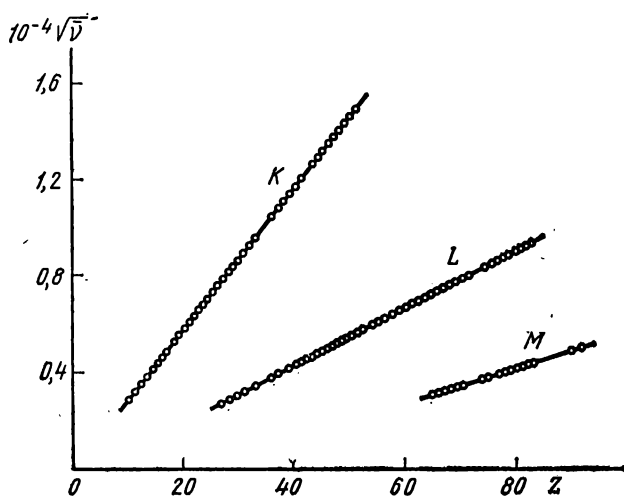


Рис. 26. Зависимость \sqrt{v} для линий рентгеновского спектра от порядкового номера элемента

(4 и 5) по 18 элементов, в 6 — 32. Седьмой период не завершен. Если не считать первый период, то оказывается, что каждая пара периодов — соответственно 2 и 3, 4 и 5, 6 и 7 — построена подобным образом, — обстоятельство, которое можно подтвердить и ссылкой на рис. 24.

Теперь перейдем от схемы периодической системы к ее детальному строению (см. форзац книги).

Каждый из периодов (за исключением первого) начинается типичным металлом (соответственно Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и завершается благородным газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которому предшествует ти-

пичный неметалл (F, Cl, Br, I, At). Эти элементы и были отмечены на рис. 27 (порядковые номера благородных газов заключены в двойные рамки). Переход от Li к F, от Na к Cl и т. д. связан с постепенным ослаблением свойств, присущих металлам, и с усилением свойств, характерных для неметаллов.

Двухрядные четвертый и пятый периоды в отличие от второго и третьего периодов содержат *вставные декады* элементов: вслед за вторым элементом 4 периода (Ca) расположено 10 *переходных элементов* (декада Sc—Zn), за которыми находятся остальные 6 основных элементов периода (Ga—Kr). Аналогично построен 5 период. Так как элементы вставных декад являются металлами, то четные ряды 4 и 5 периодов содержат только металлы. Наличие в этих двух периодах между типичным металлом и типичным неметаллом (соответственно между К и Br, Rb и I) 15 элементов, вместо 5 в малых периодах, приводит к тому, что в 4 и 5 периодах соседние элементы меньше отличаются друг от друга, чем во 2 и 3 периодах. Как мы увидим, это объясняется тем, что если в ряду Mg—Cl набор внешних электронов одинаков, то в рядах Sc—Zn и Y—Cd он за единичными исключениями одинаков (два внешних *s*-электрона).

1			1	2
2	3		9	10
3	11		17	18
	19			
4			35	36
	37			
5			53	54
	55			
6			85	86
	87			
7		104		
			117	118

Рис. 27. Схематическое изображение периодической системы элементов Д. И. Менделеева

названия: *лантаноиды* (Ce—Lu) и *актиноиды* (Th—Lr). Различие в свойствах тех и других связано с некоторым различием в энергетических уровнях $(n-1)d$ и $(n-2)f$.

Хотя, как следует из сказанного ранее, возрастающее сходство соседних элементов с переходом от 8-элементного к 18- и от 18- к 32-элементным периодам относится прежде всего к середине периода, однако оно наблюдается и для периода в целом. Так, если между С и N сходство почти отсутствует, то между Pb и Bi оно значительно.

Распределение элементов по периодам приводит к такому их расположению, что в вертикальных столбцах оказываются семейства сходных элементов, образующих *группы*. Наличие вставных декад в 4, 5, 6 и 7 периодах и вставок из 14 элементов в двух последних периодах приводит к формированию трех видов *подгрупп*.

Основные (главные) подгруппы образуют элементы каждого периода. Эти подгруппы самые длинные; они начинаются с элементов второго периода. Основные подгруппы — это подгруппы Li, Be, B, C, N, O, F и Ne.

Элементы вставных декад образуют *первые побочные (дополнительные)* подгруппы. Они короче основных и начинаются с 4 периода. Их десять по числу переходных элементов — подгруппы Cu, Zn, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Элементы первых семи из них объединены с элементами семи основных подгрупп в группы. Символы элементов, входящих в основные и побочные подгруппы, в таблице сдвинуты относительно друг друга (см. форзац); этим подчеркивается их различие.

Самыми короткими являются *вторые побочные* подгруппы, состоящие из лантаноидов и актиноидов. В каждой из них по два элемента — один лантаноид и один актиноид. Они начинаются с 6 периода. Таких подгрупп четырнадцать. Все они входят в III группу. Таким образом III группа занимает особое положение: в нее помимо 5 элементов основной подгруппы и 4 элементов побочной подгруппы входят 28 элементов вторых побочных подгрупп. Это самая большая группа, в ней 37 элементов.

В пределах каждой группы свойства элементов основных и первых побочных подгрупп не совпадают, однако их отличие меняется от группы к группе. Будучи значительным в первой группе, оно затем ослабевает, вновь усиливается и делается очень большим в седьмой группе. Так, если в подгруппу меди входят малоактивные металлы (Cu, Ag, Au), резко отличающиеся от активных металлов подгруппы лития (в частности, от K, Rb, Cs), то элементы III группы сравнительно близки по своим свойствам, а элементы подгруппы Mn сильно отличаются от галогенов. Однако, подчеркивая степень отличия, всегда следует помнить о чертах сходства всех элементов данной группы — обстоятельство, которое является предметом подробного обсуждения в курсе неорганической химии (см. также стр. 97—98).

Как уже указывалось, существует много вариантов изображения периодической системы элементов. Ниже (табл. 5 и 6) приведены два длиннопериодных варианта таблицы; они наряду с рассмотренным коротким вариантом являются наиболее распространенными.

вестные свойства как среднее арифметическое из свойств окружающих элемент соседей в периодической системе; справа и слева, сверху и снизу. Этот способ может быть назван *методом Д. И. Менделеева*.

Так, например, соседями селена слева и справа являются мышьяк и бром, образующие водородные соединения H_3As и HBr ; очевидно, селен может образовать соединение H_2Se и свойства этого соединения (температуры плавления и кипения, растворимость в воде, плотность

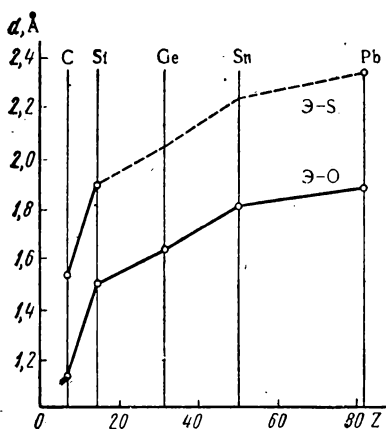


Рис. 28. Зависимость расстояний Э-S и Э-O от порядкового номера элемента

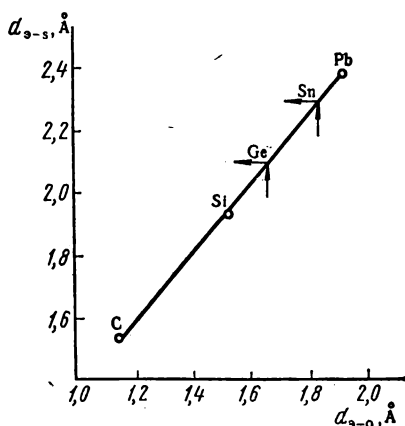


Рис. 29. Взаимосвязь межатомных расстояний Э-O и Э-S

в жидком и твердом состояниях и т. д.) будут близки к среднему арифметическому из соответствующих свойств H_3As и HBr . Так же можно определить свойства H_2Se как среднее из свойств аналогичных соединений элементов, расположенных в периодической системе сверху и снизу от селена, — серы и теллура, т. е. H_2S и H_2Te . Очевидно, результат получится наиболее достоверным, если вычислить свойства H_2Se как среднее из свойств четырех соединений: H_3As , HBr , H_2S и H_2Te . Данный метод широко применяется и в настоящее время для оценки значений свойств неизученных веществ.

Однако возможны и другие пути применения периодического закона для определения неизвестных физико-химических констант. Здесь целесообразно остановиться на использовании периодического закона в *методах сравнительного расчета*, разрабатываемых в исследованиях М. Х. Карапетянца.

В этих методах, как и в методе Д. И. Менделеева, физико-химические константы находят сопоставлением известных величин. Рассмотрим два примера использования периодического закона в методе, который называется *первым методом сравнительного расчета* (всего таких методов шесть).

На рис. 28 расстояния между атомами серы и связанными с ней атомами элементов четвертой группы C, Si и Pb в газообразных CS_2 , SiS_2 и PbS_2 отложены в зависимости от порядковых номеров элементов. Как видно, какой-либо простой зависимости, позволяющей определить неизвестные значения расстояний Ge—S и Sn—S, не наблюдается. Аналогичная сложная зависимость имеет место и для расстояний Э—О (Э — атом элемента) в соединениях CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 и

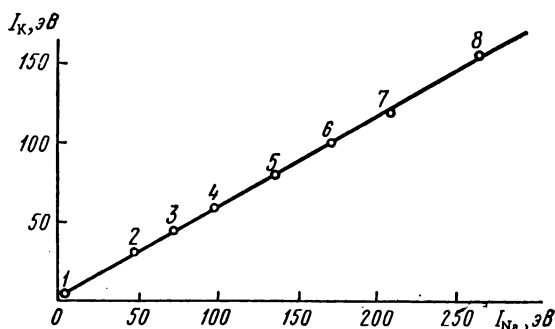


Рис. 30. Взаимосвязь энергий ионизации натрия и калия

PbO_2 . Однако если сопоставить, как это сделано на рис. 29, расстояния Э—S с расстояниями Э—О, то точки хорошо ложатся на прямую, что позволяет найти неизвестные величины расстояний Ge—S и Sn—S.

На рис. 30 дано сопоставление энергий ионизации атомов натрия и калия. Подобные зависимости можно использовать для нахождения неизвестных значений I .

Как видно, в обоих рассмотренных случаях проводится сравнение свойств родственных веществ. Периодический закон указывает объекты, пригодные для подобных сопоставлений среди неорганических веществ (см. также рис. 35, 37, 51, 52 и др.).

Глава первая

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Заполнение электронных слоев и оболочек. Рассмотрим связь между электронным строением атомов и положением элементов в периодической системе. Электронное строение атомов представлено в табл. 7.

Первым в периодической системе расположен водород. Минимальное значение энергии для его единственного электрона отвечает К-слою ($n = 1$), т. е. состоянию $1s$. У гелия два электрона ($1s^2$), отличающиеся спинами.

Электронное строение атомов элементов в нормальном состоянии

Обозначения:

 законченный электронный слой

* переходные элементы

▼ лантаноиды и актиноиды

1	H	1s			
2	He	1s ²	1 период		
<hr/>					
3	Li	K 2s			
4	Be	K 2s ²			
5	B	K " 2p		2 период	
6	C	K " 2p ²			
7	N	K " 2p ³			
8	O	K " 2p ⁴			
9	F	K " 2p ⁵			
10	Ne	K 2s ² 2p ⁶			
<hr/>					
11	Na	K L 3s			
12	Mg	K L 3s ²			
13	Al	K L " 3p		3 период	
14	Si	K L " 3p ²			
15	P	K L " 3p ³			
16	S	K L " 3p ⁴			
17	Cl	K L " 3p ⁵			
18	Ar	K L " 3p ⁶			
<hr/>					
19	K	K L " " 4s			
20	Ca	K L " " 4s ²			
*21	Sc	K L " " 3d		4 период	
*22	Ti	K L " " 3d ²			
*23	V	K L " " 3d ³			
*24	Cr	K L " " 3d ⁵ 4s			
*25	Mn	K L " " 3d ⁵ 4s ²			

*26	Fe	<table><tr><td>K</td><td>L</td></tr></table>	K	L	$3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$		
K	L						
*27	Co	<table><tr><td>K</td><td>L</td></tr></table>	K	L	$.. .. 3d^7 ..$	д	
K	L						
*28	Ni	<table><tr><td>K</td><td>L</td></tr></table>	K	L	$.. .. 3d^8 ..$	о	
K	L						
*29	Cu	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>$3s^2 3p^6 3d^{10}$</td></tr></table>	K	L	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s$	н
K	L	$3s^2 3p^6 3d^{10}$					
*30	Zn	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$4s^2$	р
K	L	M					
31	Ga	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. 4p$	е
K	L	M					
32	Ge	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. 4p^2$	п
K	L	M					
33	As	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. 4p^3$	4
K	L	M					
34	Se	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. 4p^4$	
K	L	M					
35	Br	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. 4p^5$	
K	L	M					
36	Kr	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. 4p^6$	
K	L	M					
37	Rb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5s$	
K	L	M					
38	Sr	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5s^2$	
K	L	M					
*39	Y	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d$	д
K	L	M					
*40	Zr	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d^2$	о
K	L	M					
*41	Nb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d^4$	н
K	L	M					
*42	Mo	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d^5$	р
K	L	M					
*43	Tc	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d^5$	е
K	L	M					
*44	Ru	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d^7$	п
K	L	M					
*45	Rh	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d^8$	д
K	L	M					
*46	Pd	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 4d^{10}$	о
K	L	M					
*47	Ag	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5s$	н
K	L	M					
*48	Cd	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5s^2$	р
K	L	M					
49	In	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5p$	е
K	L	M					
50	Sn	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5p^2$	п
K	L	M					
51	Sb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5p^3$	д
K	L	M					
52	Te	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5p^4$	о
K	L	M					
53	I	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5p^5$	н
K	L	M					
54	Xe	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$.. .. 5p^6$	р
K	L	M					

55	Cs	K	L	M	$4s^2 4p^6 4d^{10}$	$5s^2 5p^6$	6s
56	Ba	K	L	M	" " "	" "	$6s^2$
*57	La	K	L	M	" " "	" " 5d	"
▼58	Ce	K	L	M	" " " 4f	" " "	"
▼59	Pr	K	L	M	" " " 4f ³	" " "	"
▼60	Nd	K	L	M	" " " 4f ⁴	" " "	"
▼61	Pm	K	L	M	" " " 4f ⁵	" " "	"
▼62	Sm	K	L	M	" " " 4f ⁶	" " "	"
▼63	Eu	K	L	M	" " " 4f ⁷	" " "	"
▼64	Gd	K	L	M	" " " 4f ⁷	" " 5d	"
▼65	Tb	K	L	M	" " " 4f ⁹	" " "	"
▼66	Dy	K	L	M	" " " 4f ¹⁰	" " "	"
▼67	Ho	K	L	M	" " " 4f ¹¹	" " "	"
▼68	Er	K	L	M	" " " 4f ¹²	" " "	"
▼69	Tm	K	L	M	" " " 4f ¹³	" " "	"
▼70	Yb	K	L	M	" " " 4f ¹⁴	" " "	"
▼71	Lu	K	L	M	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	" " 5d	"
*72	Hf	K	L	M	N	" " 5d ²	"
*73	Ta	K	L	M	N	" " 5d ³	"
*74	W	K	L	M	N	" " 5d ⁴	"
*75	Re	K	L	M	N	" " 5d ⁵	"
*76	Os	K	L	M	N	" " 5d ⁶	"
*77	Ir	K	L	M	N	" " 5d ⁷	"
*78	Pt	K	L	M	N	" " 5d ⁹	6s
*79	Au	K	L	M	N	" " 5d ¹⁰	6s
*80	Hg	K	L	M	N	" " "	$6s^2$
81	Tl	K	L	M	N	" " "	" 6p
82	Pb	K	L	M	N	" " "	" 6p ²
83	Bi	K	L	M	N	" " "	" 6p ³
84	Po	K	L	M	N	" " "	" 6p ⁴
85	At	K	L	M	N	" " "	" 6p ⁵
86	Rn	K	L	M	N	" " "	" 6p ⁶

Ч
О
Н
Р
Е
О

87	Fr	K	L	M	N	$5s^2 5p^6 5d^{10}$	$6s^2 6p^6$	$7s$	
88	Ra	K	L	M	N	" "	" "	$7s^2$	
*89	Ac	K	L	M	N	" "	" "	$6d$	
▼90	Th	K	L	M	N	" "	" "	$6d^2$	
▼91	Pa	K	L	M	N	" "	$5f^2$	" "	$6d$
▼92	U	K	L	M	N	" "	$5f^3$	" "	$6d$
▼93	Np	K	L	M	N	" "	$5f^4$	" "	"
▼94	Pu	K	L	M	N	" "	$5f^6$	" "	"
▼95	Am	K	L	M	N	" "	$5f^7$	" "	"
▼96	Cm	K	L	M	N	" "	$5f^7$	" "	$6d$
▼97	Bk	K	L	M	N	" "	$5f^8$	" "	"
▼98	Cf	K	L	M	N	" "	$5f^{10}$	" "	"
▼99	Es	K	L	M	N	" "	$5f^{11}$	" "	"
▼100	Fm	K	L	M	N	" "	$5f^{12}$	" "	"
▼101	Md	K	L	M	N	" "	$5f^{13}$	" "	"
▼102	No	K	L	M	N	" "	$5f^{14}$	" "	"
▼103	Lr	K	L	M	N	" "	" "	" "	$6d$
*104	Ku	K	L	M	N	" "	" "	" "	$6d^2$
*105									

Начиная с лития формируется L -слой ($n = 2$), так как попадание третьего электрона в первый слой означало бы нарушение запрета Паули. Второй слой завершается у неона; у него заполнены и s - и p -оболочки. От натрия до аргона комплектуется третий слой подобно второму.

Хотя после этого в третьем слое остается свободной вся d -оболочка (10 вакансий), однако у следующих за аргоном калия и кальция начинает заполняться 4-й слой и лишь со скандия возобновляется застройка 3-го слоя (формирование d -оболочки). Эта застройка заканчивается у меди. Заполнение d -оболочки в декаде Sc—Zn осуществляется не вполне регулярно — у атомов Cr и Cu происходит «провал» внешнего s -электрона на предшествующую d -оболочку. $3d$ - и $4s$ -состояния в декаде Sc—Zn близки по энергии и добавление электронов может вызвать перемену взаимного расположения этих уровней. «Провал» электрона в атоме хрома приводит к заполнению d -оболочки наполовину (конфигурация d^5), а у меди — к ее полному укомплектованию (конфигурация d^{10}). Аналогичная неравномерность в застройке d - и f -оболочек наблюдается и в следующих периодах (табл. 7).

После цинка вплоть до криптона продолжается заполнение 4-го слоя ($4p$ -оболочки). Таким образом, вслед за двух- и двумя восьми-

элементными периодами идет большой период, содержащий 18 элементов.

Заполнение электронных оболочек у последующих 18 элементов (Rb—Xe) аналогично заполнению электронных оболочек уже рассмотренных 18 элементов 4 периода (K—Kr): вслед за Rb(5s) и Sr(5s²) на протяжении декады Y(4d)—Cd(4d¹⁰) с несколькими «провалами» комплектуется 4d-оболочка; затем последовательность нарушается и электроны поступают в p-оболочку 5-го слоя, хотя свободна вся 4f-оболочка.

Дальнейшая застройка сопровождается уже двумя нарушениями последовательности в пределах одного периода: хотя после Cs(6s) и Ba(6s²) идет La(5d), однако попадание электронов в недостроенный ранее слой на этом элементе временно прекращается. Затем создается 4f-оболочка, т. е. от Ce(4f²) до Lu(4f¹⁴) электроны поступают в недостроенный еще ранее более глубокий 4-й слой. После лютеция от Hf(5d²) до Au(5d¹⁰) заканчивается застройка 5d-оболочки, а начиная от Hg и кончая Rn продолжается застройка шестого слоя. Так завершается шестой период, содержащий 32 элемента.

Седьмой период аналогичен шестому: вслед за 7s-элементами (Fr, Ra) начинается вставная декада Ac(6d), которая прерывается вставкой из 14 актиноидов — от Th до Lr(5f¹⁴). После них возобновляется вставная декада; здесь известен курчатовий (Z = 104) и имеются данные об открытии элементов с порядковыми номерами 105, 106 и 107. Таким образом, седьмой период не завершен*.

Порядок заполнения оболочек показан на рис. 31.

Нарушение последовательности заполнения электронных оболочек — по одному разу в 4 и 5 периодах и под два раза в 6 и 7 периодах — объясняется тем, что временный пропуск соответствующих оболочек оказывается энергетически более выгодным. Так, последовательность $3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ (вместо $3p^6 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4s^2$) обусловлена тем, что попадание нового электрона в третий слой, где их уже восемь, связано со значительным их отталкиванием. Возрастание же заряда ядра делает энергетически выгодным попадание электронов в ранее

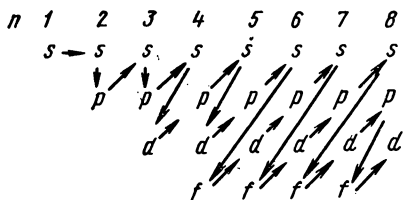


Рис. 31. Последовательность заполнения электронных оболочек

* Вопрос о завершении этого периода связан с вопросом о верхней границе синтеза элементов. Здесь следует учитывать ряд обстоятельств: необходимо, чтобы время жизни новых элементов было больше времени ядерных превращений (последнее оценивается величиной порядка 10^{-20} с); с ростом порядкового номера сокращаются размеры электронных оболочек, и при $Z \approx 137$ радиус первой оболочки должен стать столь незначительным, что электрон с нее мгновенно поглотится ядром; расчеты показывают, что ядра элементов с порядковым номером, большим 114—116, должны подвергаться мгновенному самопроизвольному распаду (спонтанное деление). Правда, в последнее время высказывают предположение о существовании областей стабильности для очень тяжелых нейтроноизбыточных ядер.

пропущенные оболочки — компенсируется возмущающее влияние электронов. С ростом заряда ядра возрастает также и степень экранирования ядра электронами, поэтому нарушение охватывает большое число слоев, кажущийся заряд ядра становится меньше и последующие электроны все больше отталкивают предшествующие. «Провалы» электронов на более низкие электронные оболочки у Cr, Nb и других элементов (табл. 7) также энергетически выгодны.

Следует также иметь в виду, что энергия электронов каждой оболочки зависит не только от ее номера, но и от заряда ядра, другими словами, энергия данного уровня меняется от одного атома к другому. Это показано на рис. 32, по оси абсцисс которого отложен (в логарифмической шкале) порядковый номер элемента, а по оси ординат (также в логарифмической шкале) — квадратный корень из энергии электрона (с обратным знаком)*. Ход кривых, означающий уменьшение энергии каждого уровня, связан с возрастанием заряда ядер. Резкий спад d -кривых обуславливает появление переходных элементов (штриховка над осью абсцисс), а еще более резкий спад f кривых — появление лантаноидов (двойная штриховка над осью абсцисс) и актиноидов.

Простое правило, описывающее атомные структуры (в общих чертах, без учета «провалов» электронов), было найдено В. М. Клечковским: заполнение электронных оболочек в атомах элементов происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$; при равенстве этих сумм для двух оболочек сначала заполняется оболочка с меньшим значением n .

Итак, каждый последующий элемент в периодической системе отличается от предыдущего тем, что у него на один электрон больше. Этот электрон либо начинает новый слой (Li, Na,...), либо входит в состав уже существующего внешнего слоя (Be, Mg,...), либо входит в состав ранее образованного внутреннего слоя (Sc, Ti,...).

Таким образом, основные особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов в периодической системе следующие:

1. Начало периода совпадает с началом образования нового электронного слоя. Период представляет собой последовательный ряд элементов, атомы которых различаются числом электронов в наружном слое. Каждый период завершается благородным газом. У них (кроме гелия) наружный слой состоит из 8 электронов, чему отвечает символика ns^2np^6 ($n > 1$).

2. Элементы главных и побочных подгрупп отличаются по заполнению электронных оболочек. У всех элементов главных подгрупп заполняются либо внешние ns -оболочки (I и II группы) — эти элементы называют *s-элементами*, либо внешние np -оболочки (III—VIII группы); такие элементы называют *p-элементами*. У элементов первых побочных подгрупп (за исключением Mn, Zn, Tc, Ag, Cd, и Hg) заполняются внутренние $(n-1)$ d -оболочки. Элементы побочных под-

* Применение логарифмической шкалы позволяет на сравнительно небольшом отрезке отложить большой интервал значений аргумента и функции.

групп образуют вставные декады: 21(Sc) — 30(Zn); 39(Y) — 48(Cd); 57(La), 72(Hf)—80(Hg); начало четвертой вставной декады 89(Ас)— в незавершенном 7 периоде. Элементы этих декад называются *d-элементами*.

3. Во вторых побочных подгруппах — подгруппах лантаноидов 58(Ce)—71(Lu) и подгруппах актиноидов 90(Th)—103(Lr) происходит

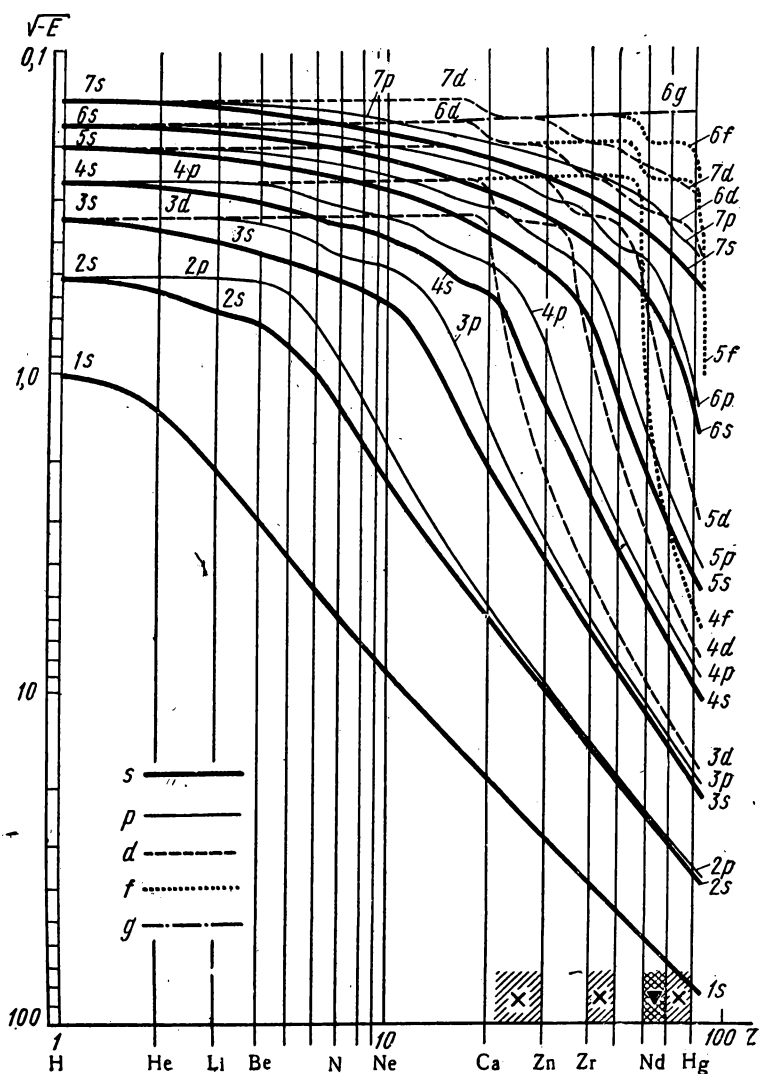


Рис. 32. Зависимость энергии электронов в различных слоях и оболочках от порядкового номера элементов. За единицу энергии взято 13,6 эВ (энергия электрона в невозбужденном атоме водорода)

заполнение $(n-2)$ f -оболочек — соответственно $4f$ - и $5f$ -оболочек. Поэтому эти элементы называют f -элементами.

Указанные особенности электронного строения определяют перечисленные ниже главнейшие закономерности изменений свойств элементов в периодической системе.

Для того чтобы ясно представить эти закономерности, нужно иметь в виду, что изменение энергии внешних электронов, обуславливающих химические свойства элемента, при переходе от данного слоя к следующему с ростом n уменьшается (см. рис. 32).

1. Элементы первого периода — водород и гелий, — в атомах которых заполняется первый электронный слой, по многим свойствам являются уникальными; некоторые их свойства не встречаются ни у одного другого элемента (свойства иона H^+ , жидкого He и т. д.).

2. Элементы второго периода, в атомах которых заполняется второй электронный слой, сильно отличаются от всех других элементов. Это объясняется тем, что энергия электронов во втором слое значительно ниже энергии электронов в последующих слоях (см. рис. 32), и тем, что во втором слое не может находиться более 8 электронов.

3. Элементы вставных декад, в атомах которых заполняются внутренние d -оболочки, значительно меньше отличаются друг от друга (по данному периоду), чем элементы главных подгрупп, у которых застраиваются внешние электронные слои.

4. Различия в свойствах лантаноидов, в атомах которых застраивается f -оболочка, принадлежащая к третьему снаружи слою, являются незначительными*.

По многим свойствам похожи друг на друга и актиноиды, в атомах которых застраивается f -оболочка, принадлежащая также к третьему снаружи слою. Однако различия в свойствах актиноидов более значительны, чем лантаноидов, так как застраивающаяся в их атомах $5f$ -оболочка находится дальше от ядра, чем $4f$ -оболочка лантаноидов, т. е. является «более внешней», чем у лантаноидов. Ввиду этого разница между энергиями электронов в оболочках $5f$ и $6d$ в атомах актиноидов становится небольшой (см. рис. 32); она значительно меньше, чем разница для оболочек $4f$ и $5d$ лантаноидов. Поэтому добавление электронов к $5f$ -оболочке у актиноидов обуславливает приблизительно такое же изменение свойств, как и добавление d -электронов в рядах переходных элементов.

2. Закономерности в изменении энергий ионизации. Энергия ионизации является очень важной характеристикой атомов. Как мы увидим в дальнейшем, от нее в значительной степени зависят характер и прочность химической связи. От энергии ионизации зависят также восстановительные свойства атомов, поскольку чем меньше ионизационный потенциал, тем легче атом отдает электрон.

Зависимость первых энергий ионизации от порядкового номера показана на рис. 24, в. Выше отмечалось, что ионизационный потен-

* Поэтому отделение соединений этих элементов друг от друга представляет сложную технологическую задачу.

циал является свойством, изменяющимся периодически. Теперь нужно подробнее обсудить эту зависимость.

Энергия ионизации равна по величине и обратна по знаку той энергии, которой обладает наиболее слабо связанный электрон, когда атом (или ион) находится в основном состоянии. Поэтому для выяснения закономерностей энергии ионизации необходимо более подробно, чем это было сделано ранее, рассмотреть факторы, определяющие энергию электронов в атомах.

Если бы кроме рассматриваемого электрона других электронов в атоме не было, то энергия данного электрона в соответствии с уравнением (1.73) зависела бы только от заряда ядра Z и главного квантового числа n . Чем больше Z и чем меньше n , тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе, тем более прочно электрон связан с ядром. Наличие других электронов в атоме, кроме рассматриваемого, вносит значительные изменения в эту простую зависимость. Уяснить основные особенности их влияния можно с помощью двух взаимосвязанных понятий: представления об экранировании заряда ядра и о проникновении электронов к ядру.

Эффект экранирования, уже упоминавшийся выше (стр. 58), состоит в уменьшении воздействия на электрон положительного заряда ядра, что обусловлено наличием между рассматриваемым электроном и ядром других электронов. Этот эффект может быть количественно учтен введением постоянной экранирования. Представление об экранировании — это формальный способ учета взаимного отталкивания электронов. Очевидно, что экранирование возрастает с увеличением числа электронных слоев, окружающих ядро.

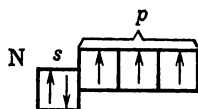
Эффект проникновения обусловлен тем, что согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке атома. Поэтому даже внешний электрон определенную долю времени находится в области, близкой к ядру, где мало проявляется экранирующее действие других электронов; можно сказать, что наружный электрон проникает к ядру через слои внутренних электронов. Ясно, что эффект проникновения увеличивает прочность связи электрона с ядром. При одинаковом значении n в непосредственной близости к ядру сконцентрирована тем большая часть электронного облака, чем меньше l , поэтому наиболее проникающими являются s -электроны, менее — p -электроны и еще менее — d -электроны. Этим объясняется уже известная нам последовательность энергетических уровней s -, p -, d - и f -электронов — при одинаковых n и Z наиболее низкую энергию имеет s -состояние, более высокую — p -состояние и т. д.

Кроме указанных факторов некоторое влияние на прочность связи электронов в атоме имеет взаимное отталкивание электронов, принадлежащих к одному и тому же слою; этот эффект также иногда называют экранированием. Такое отталкивание особенно сильно, когда два электрона с противоположными спинами находятся на одной орбитали.

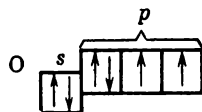
Пользуясь изложенными здесь сведениями, можно объяснить закономерности изменения энергии ионизации в периодической системе. Рассмотрим первые энергии ионизации.

Величины первых энергий ионизации атомов щелочных металлов составляют (эВ): 5,39(Li), 5,14(Na), 4,34(K), 4,18(Rb), 3,89(Cs). Энергии ионизации этих элементов являются наиболее низкими. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными слоями, которые предшествуют внешнему электрону. Уменьшение энергии ионизации от лития к цезию обусловлено возрастанием расстояния электрона от ядра по мере увеличения размера атомов.

Рассмотрим теперь изменение энергий ионизации во втором периоде. Элементы этого периода имеют следующие величины I_1 (эВ): 5,39(Li); 9,32(Be); 8,30(B); 11,26(C); 14,53(N); 13,61(O); 17,42(F); 21,56(Ne). Таким образом, при переходе от Li к Ne происходит возрастание энергии ионизации. Это объясняется увеличением заряда ядра (число электронных слоев при этом остается одним и тем же). Однако, как видно из приведенных данных, возрастание I_1 происходит неравномерно; у следующих за бериллием и азотом бора и кислорода наблюдается даже некоторое уменьшение I_1 . Эта закономерность вытекает из особенностей электронного строения. У бериллия, имеющего конфигурацию $1s^2 2s^2$, внешняя s -оболочка заполнена, поэтому у следующего за ним бора электрон поступает в p -оболочку; p -электрон менее прочно связан с ядром, чем s -электрон, поэтому первая энергия ионизации у бора меньше, чем у бериллия. Строение внешнего электронного слоя атома азота в соответствии с правилом Хунда выражается схемой



из которой видно, что на каждой p -орбитали имеется по одному электрону. У следующего за азотом кислорода электрон поступает на p -орбиталь, уже занятую одним электроном:



Два электрона, находящиеся на одной и той же орбитали, сильно отталкиваются, поэтому оторвать электрон от атома кислорода легче, чем от атома азота.

Аналогичная последовательность наблюдается во всех периодах — наименьшую энергию ионизации имеет начинающий период щелочной металл, наибольшую — завершающий период благородный газ. Во вставных декадах энергии ионизации сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому; они выше, чем для металлов главных подгрупп; это обусловлено проникновением внешних s -электронов под экран других электронов.

Таковы основные закономерности изменения энергии ионизации в периодической системе. Мы видим, что они получают простое истолкование на основе данных об электронном строении атомов элементов.

3. Вторичная периодичность. Неправильно было бы предполагать, что свойства элементов (и их соединений) в подгруппах всегда монотонно меняются с порядковым номером. Отложим, например, по оси ординат сумму первых четырех энергий ионизации элементов IV группы, а по оси абсцисс — их порядковый номер. Из полученного графика (рис. 33) видно, что точки для атомов C, Si, Ti, Zr и Hf могут быть соединены плавной кривой. Но для ряда C, Si, Ge, Sn, Pb ход кривой немонотонный (поэтому нельзя, например, найти суммарный потенциал для Sn как полусумму этих величин для Ge и Pb). Аналогичный результат дает график зависимости количества выделившейся энергии при образовании оксидов типа ЭО_2 из простых веществ для элементов IV группы. Здесь также проявляется немонотонность свойств. Она получила название *вторичной периодичности*. Открытое Е. В. Бирином (Россия) в 1915 г. явление вторичной периодичности было установлено для многих свойств. Это явление было объяснено С. А. Шукаревым (1940). Оно связано с заполнением в соответствующих местах системы *d*- и *f*-оболочек, приводящим к упрочнению связи с ядром внешних *s*- и *p*-электронов. Это упрочнение сильнее всего сказывается на свойствах *s*-электронов, менее — на *p*-электронах и еще менее — на *d*-электронах. Поэтому вторичная периодичность проявляется резко всего в свойствах соединений основных подгрупп, отвечающих валентности, равной или близкой номеру группы.

Рассмотрим еще один пример. В четвертом периоде при переходе от К к Си и от Са к Zn происходит возрастание первой энергии ионизации соответственно на 3,4 и 3,3 эВ. Это связано с проникновением $4s$ - и $4s^2$ -электронов под все более заполняемый экран $3d$ -электронов и, как следствие, с ростом эффективного заряда ядра, притягивающего внешние электроны. Аналогичная картина наблюдается и в пятом периоде. В шестом периоде переход от Cs к Au и от Ba к Hg сопровождается значительно большим возрастанием I_1 (соответственно на 5,33 и 5,22 эВ), что объясняется проникновением $6s$ - и $6s^2$ -электронов под двойной экран $5d$ - и $4f$ -электронов — возникает дополнительное *f*-упрочнение. Поэтому элементы, стоящие за лантаноидами, обладают особенно высокими энергиями ионизации. Упрочнение связи *s*-электронов, вызванное проникновением под *d*- и *f*-орбитали, создает осно-

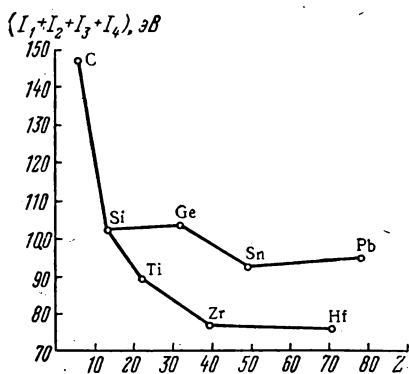


Рис. 33. Зависимость суммы первых четырех энергий ионизации атомов элементов IV группы от порядкового номера

ву значительного различия, которое наблюдается в свойствах *s*-элементов обеих подгрупп первой и второй групп (см. стр. 62).

Естественно, что предсказание свойств неизученных элементов (и их соединений) по методу Д. И. Менделеева, когда интерполяция осуществляется как по вертикали, так и по горизонтали, уменьшает возможность погрешности, связанной с появлением вторичной периодичности.

Глава вторая

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ФОРМАХ И СВОЙСТВАХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мы познакомились с электронным строением атомов элементов. Прежде чем перейти к рассмотрению влияния электронного строения атомов на формы и свойства соединений элементов, необходимо познакомиться с некоторыми основными понятиями в данной области.

1. Степень окисления. Одним из основных понятий в неорганической химии является понятие о *степени окисления**. Под степенью окисления понимают заряд атома элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что вещество состоит из ионов.

Мы будем указывать степень окисления арабскими цифрами сверху со знаком + или — перед цифрой (например, Cl^{+7})**. Когда есть основания считать, что в соединении или в растворе действительно существуют ионы, то для обозначения их заряда знак + или — ставят после цифры (заряды $1+$ и $1-$ обозначают просто знаками + или —), например Ba^{2+} , Na^+ и т. д.

Для нахождения степеней окисления используют следующие правила:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
2. В нейтральных молекулах алгебраическая сумма степеней окисления равна нулю, для ионов эта сумма равна заряду иона.
3. Степень окисления щелочных металлов всегда равна +1.
4. Водород во всех соединениях, кроме гидридов металлов (NaH , CaH_2 и др.), имеет степень окисления +1; в гидридах металлов степень окисления водорода равна —1.
5. Степень окисления кислорода равна —2. Исключение составляют пероксиды — соединения, содержащие группу —O—O— , где степень окисления кислорода —1, и некоторые другие вещества (супероксиды, озониды, фториды кислорода).

* Синонимы — «состояние окисления», «окислительное число», «электрохимическая валентность».

** Степень окисления в литературе обозначают также римскими цифрами в скобках после символа элемента [например, $\text{Mn}(\text{VI})$].

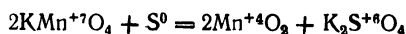
С помощью изложенных правил легко найти степени окисления элементов в различных соединениях. Так, например, в соединениях $\text{Na}_2^{+1}\text{SO}_3^{-2}$ и $\text{Na}_2^{+1}\text{SO}_4^{-2}$ степени окисления серы равны соответственно $+4$ и $+6$; марганец в KMnO_4 имеет степень окисления $+7$ и т. д. Известны случаи, когда степень окисления выражается дробным числом; так, если в H_2O для кислорода она равна -2 , а в H_2O_2 -1 , то в KO_2 и KO_3 — соответственно $-1/2$ и $-1/3$.

Следует подчеркнуть, что понятие о степени окисления является формальным и обычно не дает представления об истинном заряде рассматриваемого атома в соединении. Во многих случаях степень окисления не равна и валентности данного элемента. Например, для углерода в метане CH_4 , метиловом спирте CH_3OH , формальдегиде CH_2O , муравьиной кислоте HCOOH и двуокиси углерода CO_2 степени окисления углерода равны соответственно -4 , -2 , 0 , $+2$ и $+4$, в то время как валентность углерода во всех этих соединениях равна четырем.

Однако понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и при составлении химических уравнений. Так, например, определив степень окисления фосфора в соединениях HP^{+5}O_3 , $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$ и $\text{H}_4\text{P}_2^{+5}\text{O}_7$, мы видим, что эти соединения являются родственными и должны сильно отличаться по свойствам от соединения $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$, в котором степень окисления фосфора другая.

Особенно широко используется понятие «степень окисления» при изучении *окислительно-восстановительных реакций* — весьма обширного класса химических процессов, в которых изменяются степени окисления элементов. Эти процессы подробно рассматриваются в курсе неорганической химии. Здесь отметим только, что в процессе окисления происходит увеличение степени окисления, а в процессе восстановления — уменьшение степени окисления. Поэтому вещества, в которых происходит увеличение степени окисления элемента, называются *восстановителями*, а вещества, в которых происходит уменьшение степени окисления элемента, называются *окислителями*. В высшей степени окисления атомы проявляют только окислительные свойства, в низшей степени окисления — только восстановительные свойства. В промежуточной степени окисления атом может быть и окислителем, и восстановителем.

Примером окислительно-восстановительной реакции служит процесс



Окислителем в нем является KMnO_4 , восстановителем — сера. В результате реакции марганец восстанавливается; его степень окисления уменьшается от $+7$ до $+4$. Сера окисляется; ее степень окисления увеличивается от 0 до $+6$.

Способность веществ реагировать в качестве окислителей или восстановителей может быть количественно охарактеризована изменением энергии Гиббса ΔG , которое сопровождает данную окислительно-восстановительную реакцию; эти величины определены для большого числа процессов. Однако часто говорят, не указывая точного значения ΔG , — «сильный окислитель (восста-

новитель)», «окислитель (восстановитель) средней силы», «слабый окислитель (восстановитель)». Мы также будем пользоваться этой терминологией.

2. Атомные и ионные радиусы. В химии и других областях часто приходится пользоваться понятием о радиусах атомов и ионов. Эти величины являются условными, они вычисляются из межатомных расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также и от характера химической связи между ними, и от агрегатного состояния вещества.

Атомы и ионы нельзя рассматривать как несжимаемые шары, «лежащие» неподвижно, соприкасаясь друг с другом. Мы знаем (стр. 31, 150), что даже при температуре абсолютного нуля происходят колебания ядер в молекулах и кристаллах. Во многих случаях электронная плотность падает практически до нуля на расстояниях, меньших, чем радиусы атомов и ионов; с другой стороны, расстояние, на котором проявляется действие атома или иона на другие частицы, может быть значительно большим его условного радиуса. Наконец, «размеры» атомов и ионов зависят от их взаимодействия со своими соседями.

При рассмотрении простых веществ, а также органических соединений обычно используют понятие об *атомных радиусах* $r_{\text{ат}}$ при изучении неорганических соединений — представление об *ионных радиусах* $r_{\text{ион}}$.

Атомные радиусы подразделяют на радиусы атомов металлов, ковалентные радиусы неметаллических элементов и радиусы атомов благородных газов.

В настоящее время структуры большинства металлов хорошо известны. Разделив пополам расстояние между центрами любых двух смежных атомов, мы получаем атомный радиус*. Величины атомных радиусов металлов приведены в табл. 8. Атомные радиусы металлов в периодах уменьшаются, так как в них при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение им электронов; так, $(r_{\text{ат}})_{\text{Na}} = 1,89$; $(r_{\text{ат}})_{\text{Mg}} = 1,60$; $(r_{\text{ат}})_{\text{Al}} = 1,43$ Å. Сравнительно медленно уменьшается $r_{\text{ат}}$ элементов вставных декад, особенно в триадах элементов, входящих в VIII группу; так, если $(r_{\text{ат}})_{\text{Sc}} = 1,64$ Å и $(r_{\text{ат}})_{\text{Tl}} = 1,46$ Å, то $r_{\text{ат}}$ для Fe, Co и Ni равны соответственно 1,26; 1,25 и 1,24 Å. Еще медленнее происходит уменьшение $r_{\text{ат}}$ в подгруппе лантаноидов (и актиноидов); так, при переходе от Ce (1,83 Å) до Lu (1,74 Å) $r_{\text{ат}}$ падает всего на 0,09 Å.

В главных подгруппах радиусы атомов растут сверху вниз, так как возрастает число электронных слоев.

В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму происходит возрастание $r_{\text{ат}}$, а при переходе от второго к третьему — даже некоторое сокращение. Так, в подгруппе титана $r_{\text{ат}}$ соответственно равны 1,46; 1,60; 1,59 Å. Это объясняется лантаноидным сжатием (см. стр. 83).

* Методы определения межатомных расстояний в кристаллах рассмотрены на стр. 249—253.

Атомные радиусы металлов *

Металл	$r_{ат}, \text{Å}$	Металл	$r_{ат}, \text{Å}$	Металл	$r_{ат}, \text{Å}$	Металл	$r_{ат}, \text{Å}$
Li	1,55	Cu	1,28	Cs	2,68	Pr	1,82
Be	1,13	Zn	1,39	Ba	2,21	Eu	2,02
Na	1,89	Rb	2,48	La	1,87	Gd	1,79
Mg	1,60	Sr	2,15	Hf	1,59	Tb	1,77
Al	1,43	Y	1,81	Ta	1,46	Dy	1,77
K	2,36	Zr	1,60	W	1,40	Ho	1,76
Ca	1,97	Nb	1,45	Re	1,37	Er	1,75
Sc	1,64	Mo	1,39	Os	1,35	Tm	1,74
Ti	1,46	Tc	1,36	Ir	1,35	Yb	1,93
V	1,34	Ru	1,34	Pt	1,38	Lu	1,74
Cr	1,27	Rh	1,34	Au	1,44	Th	1,80
Mn	1,30	Pd	1,37	Hg	1,60	Pa	1,62
Fe	1,26	Ag	1,44	Tl	1,71	U	1,53
Co	1,25	Cd	1,56	Pb	1,75	Np	1,50
Ni	1,24	In	1,66	Ce	1,83		

* Таблица взята из работы: Г. Б. Бокий. ДАН СССР, 69, 459, 1953.

В табл. 9 приведены ковалентные радиусы неметаллов. Они также вычисляются как половина межатомного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. Как и атомы металлов, в группах периодической системы атомы неметаллов с большим порядковым номером имеют больший радиус. Это обусловлено возрастанием числа электронных слоев. В периодах зависимость радиусов атомов неметаллов от порядкового номера более сложная. Так, во втором периоде $r_{ат}$ сначала падает, а затем снова возрастает; такая закономерность объясняется особенностями химической связи (см. стр. 192).

Радиусы атомов благородных газов He, Ne, Ar, Kr и Xe равны соответственно 1,22; 1,60; 1,91; 2,01 и 2,20 Å. Приведенные величины получены из межатомных расстояний в кристаллах данных веществ, которые существуют при низких температурах. Здесь также наблюдается рост $r_{ат}$ с увеличением порядкового номера. Радиусы атомов благородных газов значительно больше радиусов атомов неметаллов соответствующих периодов (табл. 9). Это обусловлено тем, что в кристаллах благородных газов межатомное взаимодействие очень слабое (см. стр. 241), а в молекулах других неметаллов имеется прочная ковалентная связь.

Особенно важное значение для химика-неорганика имеют величины радиусов ионов; их мы рассмотрим подробнее. Если кристалл состоит из ионов (например, Na^+Cl^- , $\text{Ca}^{2+}\text{F}_2^-$), то межъядерное расстояние можно рассматривать как сумму ионных радиусов $r_{ион}$. Но для того чтобы определить одно из слагаемых, надо кроме суммы знать и другое слагаемое. На основании данных ряда экспериментальных

Ковалентные радиусы неметаллов

Элемент	H	B	C	N	O	F	Si	P
$r_{\text{ат}}, \text{\AA}$	0,37	0,80	0,77	0,55	0,60	0,71	1,18	0,95
Элемент	S	Cl	Ge	As	Se	Br	Te	I
$r_{\text{ат}}, \text{\AA}$	1,02	0,99	1,15	1,25	1,16	1,14	1,35	1,33

и теоретических исследований принимается, что радиусы ионов O^{2-} и F^- равны соответственно 1,32 и 1,33 \AA . При помощи этих величин из межатомных расстояний в кристаллах находят радиусы других ионов. Их значения представлены в табл. 10; на рис. 34 показаны относительные размеры отдельных ионов.

Сравнение $r_{\text{ат}}$ с $r_{\text{ион}}$ показывает, что радиус катиона $r_{\text{к}}$ меньше $r_{\text{ат}}$; так, $r_{\text{Mn}} = 1,30$, а $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,80$ \AA . Изменение $r_{\text{ион}}$ по сравнению с

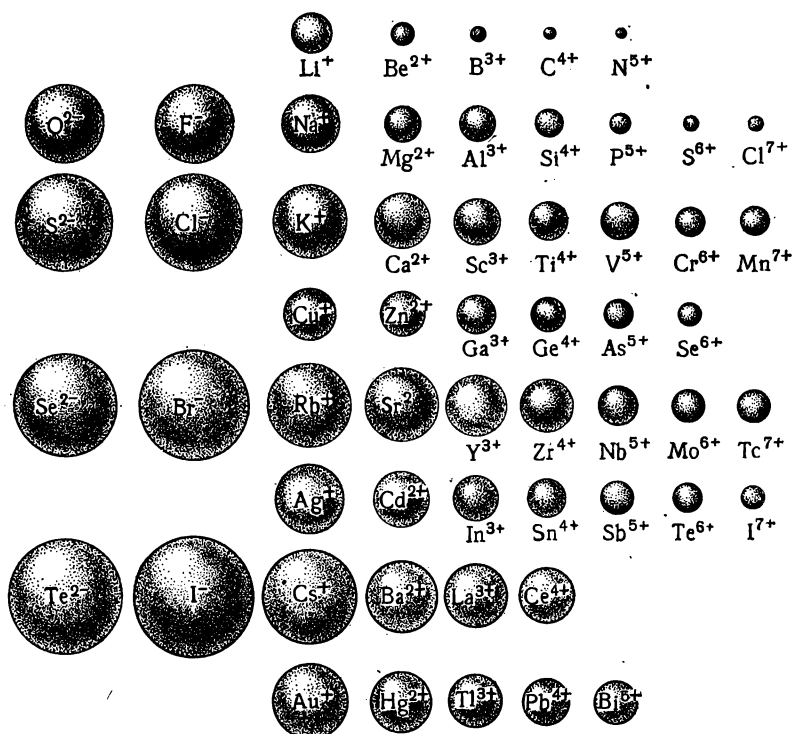


Рис. 34. Сравнительные размеры ионов

$r_{ат}$ тем значительнее, чем больше заряд иона; так, $r_{Mn^{2+}} = 0,80$, а $r_{Mn^{4+}} = 0,60$ Å; $r_{Cr^{3+}} = 0,63$, а $r_{Cr^{6+}} = 0,52$ Å. Это объясняется тем, что превращение атомов в катионы вызывает стягивание электронных оболочек, причем сокращение тем значительнее, чем больше дефицит электронов.

Рассмотрение табл. 10 и рис. 34 обнаруживает следующие четыре закономерности для величин радиусов элементарных ионов.

1. Для ионов одинакового заряда со сходным электронным строением радиус тем больше, чем больше электронных слоев содержит ион.

2. Для ионов, содержащих одинаковое число электронов (*изоэлектронных ионов*), радиус иона уменьшается с ростом его заряда. Так, в ряду S^{2-} , Cl^{-} , K^{+} , Ca^{2+} радиусы равны соответственно 1,74; 1,81; 1,33; 0,99 Å. Это уменьшение сильнее для положительных ионов. Оно обусловлено в основном двумя причинами: во-первых, при увеличении заряда иона электроны сильнее притягиваются к центру иона; во-вторых, ионы большего заряда сильнее взаимодействуют с ионами противоположного знака, что ведет к уменьшению межионных расстояний и, следовательно, радиусов ионов. В случае отрицательных ионов при увеличении заряда электроны, наоборот, сильнее отталкиваются от центра иона; однако влияние второго фактора остается тем же самым, и оно, как правило, превышает действие отталкивания электронов от центра иона.

3. Ионы благородногазового типа, т. е. имеющие внешние оболочки атомов благородных газов (*s*- и *p*-оболочки), обладают большими радиусами, чем ионы, имеющие во внешнем слое *d*-электроны. Например, радиусы ионов K^{+} и Rb^{+} составляют 1,33 и 1,47 Å, а радиус иона Cu^{+} равен 0,96 Å. Это связано с тем, что в периодах при переходе от *s*- и *p*-элементов к *d*-элементам заряд ядра растет; так, $Z_K = 19$, а $Z_{Cu} = 29$. В периодах у ионов *d*-элементов одинакового заряда радиусы также уменьшаются с ростом *Z*; так, $r_{Mn^{2+}} = 0,80$ Å, а $r_{Ni^{2+}} = 0,69$ Å. Уменьшение радиусов ионов *d*-элементов называется *d-сжатием*; оно особенно заметно для элементов VIII группы.

4. Аналогично уменьшается с ростом порядкового номера элементов радиусы ионов, образуемых лантаноидами (радиус иона Ce^{3+} равен 1,07 Å, а $Lu^{3+} = 0,85$ Å). Эта закономерность называется *лантаноидным сжатием*. В ионах лантаноидов число электронных слоев одинаково. Увеличение заряда ядра усиливает притяжение электронов к ядру, и вследствие этого уменьшается радиус ионов.

Из рис. 34 видна также периодичность изменения радиусов ионов. Следовательно, и для $r_{ион}$ мы бы получили график, подобный рис. 24, а. Закономерность изменения $r_{ион}$ можно описать и количественно, воспользовавшись методом сравнительного расчета. Эта возможность на двух примерах иллюстрируется рис. 35. На рис. 35, а сопоставлены значения ионных радиусов металлов основных подгрупп I и II групп периодической системы элементов, на рис. 35, б — значения $r_{ион}$ изоэлектронных ионов щелочных металлов и галогенов. На основании данных, приведенных на рис. 35, б, можно оценить значение $r_{At^{-}}$.

Радиусы ионов *

Ион	$r, \text{\AA}$	Ион	$r, \text{\AA}$	Ион	$r, \text{\AA}$	Ион	$r, \text{\AA}$
Li^+	0,68	Mn^{7+}	0,46	Cd^{2+}	0,97	Lu^{3+}	0,85
Be^{2+}	0,35	Fe^{2+}	0,74	In^{3+}	0,81	Hf^{4+}	0,78
B^{3+}	0,23	Fe^{3+}	0,64	Sn^{2+}	0,93	Ta^{5+}	0,68
C^{4+}	0,16	Co^{2+}	0,72	Sn^{4+}	0,71	W^{6+}	0,62
N^{3+}	0,16	Co^{3+}	0,63	Sb^{3+}	0,76	Re^{7+}	0,56
N^{5+}	0,13	Ni^{2+}	0,69	Sb^{5+}	0,62	Os^{8+}	0,69
O^{2-}	1,32	Cu^+	0,96	Te^{2-}	2,11	Ir^{4+}	0,66
F^-	1,33	Cu^{2+}	0,72	Te^{4+}	0,70	Pt^{2+}	0,80
Na^+	0,97	Zn^{2+}	0,83	Te^{6+}	0,56	Pt^{4+}	0,65
Mg^{2+}	0,66	Ga^{3+}	0,62	I^-	2,20	Au^{3+}	0,85
Al^{3+}	0,51	Ge^{2+}	0,73	I^{5+}	0,62	Hg^{2+}	1,10
Si^{4+}	0,42	As^{3+}	0,58	I^{7+}	0,50	Tl^+	1,47
P^{3+}	0,44	As^{5+}	0,46	Cs^+	1,67	Tl^{3+}	0,95
P^{5+}	0,35	Se^{2-}	1,91	Ba^{2+}	1,34	Pb^{2+}	1,20
S^{2-}	1,74	Se^{4+}	0,50	La^{3+}	1,14	Pb^{4+}	0,84
S^{4+}	0,37	Se^{6+}	0,42	Ce^{3+}	1,07	Bi^{3+}	0,96
S^{6+}	0,30	Br^-	1,96	Ce^{4+}	0,94	Bi^{5+}	0,74
Cl^-	1,81	Br^{5+}	0,47	Rr^{3+}	1,06	Po^{6+}	0,67
Cl^{5+}	0,34	Rb^+	1,47	Nd^{3+}	1,04	At^{7+}	0,62
Cl^{7+}	0,27	Sr^{2+}	1,12	Pm^{3+}	1,06	Fr^+	1,80
K^+	1,33	Y^{3+}	1,06	Sm^{3+}	1,00	Ra^{2+}	1,43
Ca^{2+}	0,99	Zr^{4+}	0,87	Eu^{3+}	0,97	Ac^{3+}	1,18
Sc^{3+}	0,81	Nb^{5+}	0,69	Gd^{3+}	0,97	Th^{4+}	1,02
Ti^{4+}	0,68	Mo^{6+}	0,62	Tb^{3+}	0,93	Pa^{4+}	0,65
V^{5+}	0,59	Tc^{7+}	0,56	Dy^{3+}	0,92	U^{6+}	0,80
Cr^{3+}	0,63	Ru^{4+}	0,67	Ho^{3+}	0,91	Np^{4+}	0,95
Cr^{6+}	0,52	Rh^{3+}	0,68	Er^{3+}	0,89	Pu^{4+}	0,93
Mn^{2+}	0,80	Pd^{2+}	0,80	Tm^{3+}	0,87	Am^{3+}	1,07
Mn^{4+}	0,60	Ag^+	1,26				

* Радиусы катионов взяты из сводки Аренса (1952 г.), анионов — из сводки Гольдшмидта (1926 г.) (Dandolt — Börnsteln. Zahlenwerte und Funktionen, Berlin, 1955, Band 1, Teil 4, Seite 523—525). Приведенные радиусы ионов соответствуют координационному числу 6.

Как уже было сказано, понятие об ионных радиусах во многих случаях условно; постоянство величины $r_{\text{ион}}$ в различных соединениях соблюдается лишь приближенно. Да и величину заряда иона следует понимать буквально только для однозарядных и двухзарядных ионов, так как ионы с большим зарядом практически не встречаются в кристаллах. В соединениях, содержащих элементы в степени окисления выше +2, связь, как правило, не бывает ионной и поэтому понятие о радиусе иона в этих случаях является таким же формальным, как понятие о степени окисления. Однако изменение радиусов ионов характеризует изменение межатомных расстояний, а это позволяет понять многие свойства веществ, содержащих элементы в данных степенях окисления.

Закономерности в изменении радиусов ионов очень важны и для понимания рассматриваемых ниже свойств соединений элементов в

связи с их положением в периодической системе. Надо, кроме того, учитывать, что в растворах многозарядные ионы существуют.

3. Координационное число. Каждый атом или ион в кристаллическом веществе всегда окружен другими атомами, ионами или молекулами. В многоатомных ионах кислородсодержащих кислот, например в анионах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^{-}$, вокруг атома неметалла находятся атомы кислорода. Исследования показывают, что число соседей, окружающих атом или ион, не может быть каким угодно:

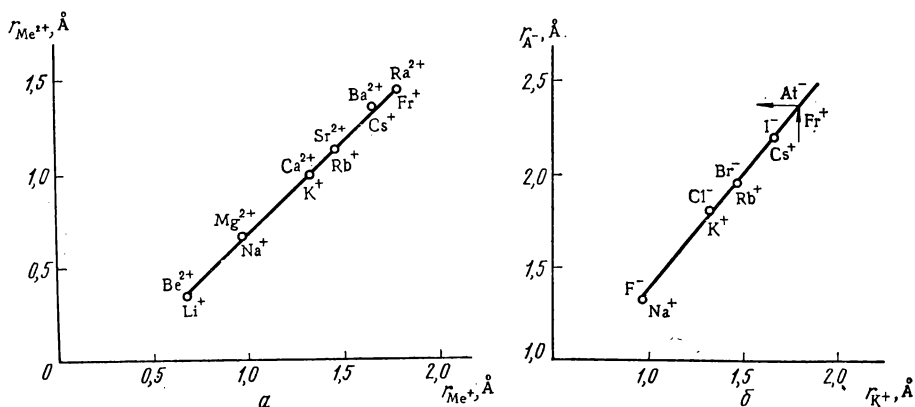


Рис. 35. Сравнение радиусов:

a — ионов металлов основных подгрупп I и II групп; *b* — изoeлектронных ионов металлов и галогенов

оно, как правило, бывает определенным и зависит как от природы рассматриваемого атома (иона), так и от его окружения. Число частиц (ионов, атомов или молекул), непосредственно окружающих рассматриваемый ион (или атом), называется координационным числом. Так, в ионах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^{-}$ координационное число атомов фосфора, серы и хлора равно четырем, в ионах $(\text{SO}_3)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^{-}$ координационное число серы, углерода и азота равно трем.

Для большинства металлов координационное число равно двенадцати, что соответствует наиболее плотной упаковке (см. стр. 256). Радиусы атомов и ионов зависят от координационного числа. Так, при уменьшении координационного числа n от 12 до 8, 6 и 4 $r_{\text{ат}}$, отвечающий $n = 12$, нужно умножить на коэффициенты, равные соответственно 0,97; 0,96 и 0,88. Для ионов при переходе от координационного числа 6 к 12, 8 и 4 величину $r_{\text{ион}}$ нужно умножить соответственно на 1,12; 1,03 и 0,94.

В соединениях наиболее часто встречаются координационные числа 3, 4 и 6. Например, в кристалле хлорида натрия, в котором попеременно расположены ионы Na^+ и Cl^{-} , координационное число для обоих ионов одинаково и равно шести (см. стр. 258). Для ионов, имею-

щих аналогичное электронное строение, координационное число, как правило, возрастает с увеличением размера иона; это можно показать на примере анионов кислородсодержащих кислот элементов основной подгруппы IV группы. В соответствии с увеличением размера Э^{+4} в ионах $(\text{C}^{+4}\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{Si}^{+4}\text{O}_4)^{4-}$ и $[\text{Sn}^{+4}(\text{OH})_6]^{2-}$ — координационные числа Э^{+4} равны соответственно 3, 4 и 6.

4. Соединения, содержащие связи Э—Н и Э—О. В дальнейшем мы увидим, как свойства веществ зависят от степени окисления, радиуса ионов (атомов) и от координационного числа. Но сначала следует познакомиться с некоторыми классами химических соединений.

Чрезвычайно важную роль играют соединения атомов разных элементов с водородом или с кислородом. Значение этих веществ обусловлено тем, что кислорода и водорода на нашей планете очень много и с их соединениями приходится встречаться очень часто. При рассмотрении форм и свойств соединений элементов периодической системы мы пока ограничимся этими соединениями, тем более, что закономерности, характерные для двух указанных типов веществ, в значительной мере применимы и к другим классам соединений. Мы ограничимся также рассмотрением только тех из названных веществ, которые могут существовать в присутствии воды.

Примерами соединений, содержащих связи Э—Н, являются CH_4 , SiH_4 , PH_3 , H_2O , HCl . Это водородные соединения элементов. Связь Э—О — содержится в NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, TiOH и других основаниях (гидроокисях), а также в кислородсодержащих кислотах (H_3BO_3 , H_3PO_4 , HNO_3 и др.) и их солях.

Химикам очень часто приходится иметь дело как в лаборатории, так и в промышленности с водородными соединениями элементов, основаниями и кислородсодержащими кислотами. В лабораторных исследованиях и производственных процессах очень большое значение имеют *кислотно-основные* свойства веществ.

5. Кислоты, основания и амфотерные соединения*. Кислотой называется водородсодержащее соединение, дающее при диссоциации в водном растворе ионы H^+ . Основанием является вещество, содержащее группы OH и диссоциирующее в воде с образованием гидроксид-ионов OH^- . Различные вещества, содержащие ионы H^+ и OH^- , не одинаково легко их отщепляют. Различная способность веществ к распаду на ионы характеризуется их *степенью диссоциации* в растворах. Степенью диссоциации α называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул. Она выражается в виде дроби (0,1; 0,2 и т. д.) или в процентах (10%, 20% и т. д.) и зависит от концентрации растворенного вещества и от температуры; эти зависимости рассматриваются в курсе неорганической химии. Степень диссоциации зависит также от природы растворителя.

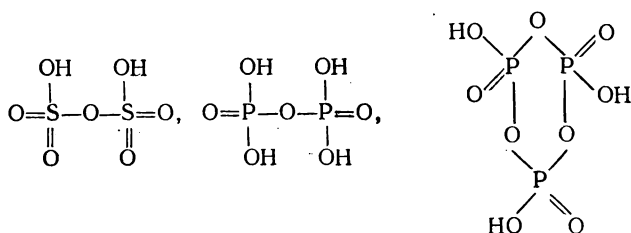
* Здесь приводится понятие о кислотах и основаниях, отвечающее упрощенной и частной трактовке. Более общее и строгое изложение дается в курсе неорганической химии.

Здесь мы будем говорить только о степени диссоциации кислот и оснований в водных растворах и обсудим влияние лишь одной переменной — природы растворяемого вещества.

В зависимости от степени диссоциации кислота называется *сильной*, *слабой* или кислотой *средней силы*; те же термины применяются и к основаниям. Кислоту условно можно считать сильной, если в 0,1 н. растворе $\alpha > 30\%$, слабой — если в растворе той же концентрации $\alpha < 3\%$; для кислоты средней силы в 0,1 н. растворе $30\% > \alpha > 3\%$. То же относится и к основаниям.

Некоторые вещества могут диссоциировать и как кислоты, и как основания; такие соединения называются *амфотерными*. К ним относятся $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др. Как кислотные, так и основные свойства у амфотерных соединений обычно выражены слабо. С сильными кислотами они реагируют как слабые основания, с сильными основаниями — как слабые кислоты.

Известно много кислот, в которых атомы элемента чередуются с атомами кислорода. Кислоты, содержащие цепи $-\text{Э}-\text{O}-\text{Э}-$, называются *изополикислотами*. К ним относятся, например, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (пироксерная кислота), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфорная кислота), $(\text{HPO}_3)_3$ (триметафосфорная кислота). Структура этих веществ следующая:



Кислоты, содержащие цепи $-\text{Э}_1-\text{O}-\text{Э}_2-$, т. е. производные кислородсодержащих кислот, в которых ионы O^{2-} полностью или частично замещены на кислотные остатки других кислот, называются *гетерополикислоты*. Примером такого соединения может служить фосфорновольфрамовая кислота, содержащая фрагмент $-\text{P}-\text{O}-\text{W}-$. Особенно много изополисоединений известно для кремния, фосфора и бора. Образование таких соединений обуславливает огромное многообразие силикатов; почти все силикаты, как природные, так и искусственные, содержат цепи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.

6. Зависимость силы кислот и оснований от заряда и радиуса иона образующего их элемента. Прежде чем перейти к рассмотрению свойств и форм соединений элементов, необходимо установить, от каких факторов зависит характер диссоциации вещества, выяснить, почему, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является основанием, а сходное по формуле соединение $\text{B}(\text{OH})_3$ — кислотой.

Для этого целесообразно рассмотреть упрощенную схему, которая тем не менее позволяет ясно представить существо вопроса. Эта схема была предложена Косселем (Германия).

Схема Косселя приведена на рис. 36. Она изображает группировку атомов Э—О—Н . Ионы Э^{+n} и O^{-2} представлены в виде сфер, радиусы которых соответствуют радиусам ионов; их взаимодействие определяется законом Кулона. Радиус иона водорода (протона) ничтожно мал по сравнению с радиусами иона Э^{+n} элемента Э и иона кислорода.

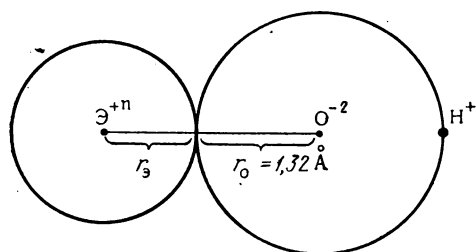


Рис. 36. Схема Косселя

Принимается, что расстояние между ионом водорода и центром иона кислорода равно радиусу иона кислорода.

Направление диссоциации соединения, содержащего группировку атомов Э—О—Н , зависит от относительной прочности связей Э—О и О—Н . Прочность химической связи определяется энергией, которую необходимо затратить для того, чтобы разорвать данную связь (см.

стр. 119). При этом следует различать разрыв связи, дающий нейтральные атомы (или группы атомов), и разрыв связи, происходящий с образованием ионов. В данном случае мы рассматриваем распад веществ на ионы. Если прочнее связь Э—О , то при диссоциации разрывается связь О—Н , т. е. отщепляется ион водорода — соединение выступает в роли кислоты. Наоборот, если прочнее связь О—Н , то при диссоциации разрывается связь Э—О и отщепляется ион ОН^- , т. е. вещество ведет себя как основание. Если связи Э—О и О—Н приблизительно одинаково прочны, то соединение является амфотерным.

Согласно схеме Косселя, связь Э—О тем прочнее, чем больше заряд и чем меньше радиус иона элемента Э^* . С другой стороны, увеличение заряда и уменьшение радиуса иона элемента ослабляет связь О—Н , поскольку протон тогда сильнее отталкивается от иона элемента. Поэтому увеличение степени окисления элемента и уменьшение радиуса иона элемента приводят к усилению кислотного характера соединения. Следовательно, сильные кислородсодержащие кислоты образуются элементами, стоящими в верхней правой части периодической системы. Наоборот, уменьшение степени окисления и увеличение радиуса иона усиливают основные свойства вещества. Следовательно, сильные основания образуют элементы главных подгрупп, расположенные в левой нижней части периодической системы.

* При рассмотрении диссоциации веществ нужно учитывать не только взаимодействие ионов друг с другом, но и взаимодействие их с молекулами воды — гидратацию (см. стр. 280). В первом приближении этот эффект можно учесть введением в формулу закона Кулона величины диэлектрической проницаемости (см. стр. 281). Вследствие гидратации взаимодействие ионов в водной среде приблизительно в 80 раз слабее, чем в пустоте. При таком упрощенном подходе, игнорирующем особенности взаимодействия соответственно ЭO^- и H^+ и Э^+ и ОН^- с молекулами воды, остаются в силе закономерности, указываемые схемой Косселя.

Аналогичные представления могут быть применены и к соединениям, содержащим связи Э—Н. Если считать в качестве первого, самого грубого приближения данную связь ионной, то можно сделать вывод, что она будет тем прочнее, чем выше по абсолютной величине степень окисления элемента и чем меньше радиус его иона. Таким образом, усиление кислотности водородных соединений способствует уменьшению (по абсолютной величине) степени окисления элемента и увеличение радиуса его иона.

Следует еще раз подчеркнуть, что схема Косселя — это чрезвычайно грубое упрощение. Связь О—Н не является ионной, и расстояние между центрами атомов кислорода и водорода никогда не равно $1,32 \text{ \AA}$, ион водорода «утоплен» в электронных оболочках кислорода (см. стр. 209). Кроме того, в случае высоких степеней окисления связь между элементом Э и кислородом также не является ионной, и степень окисления, как указывалось выше, не соответствует заряду иона элемента. Однако несмотря на все это, схема Косселя в большинстве случаев приводит к совершенно правильным качественным выводам при сопоставлении сходных соединений, скажем, гидроксидов элементов, принадлежащих к одной и той же группе периодической системы. Эта неожиданная применимость столь грубого построения обусловлена тем, что даже в случае связей, сильно отличающихся от ионных, их прочность растет с уменьшением межатомных расстояний (а следовательно, и вычисляемых из них радиусов «ионов») и с увеличением степени окисления. Часто степень окисления приблизительно показывает число электронов данного атома, принимающих участие в образовании химической связи. Чем больше электронов участвует в образовании связей, тем прочнее связи. Поэтому схема Косселя полезна для первоначальной общей ориентировки в многообразном материале неорганической химии.

Глава третья

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений по группам периодической системы Д. И. Менделеева, ограничившись лишь наиболее типичными степенями окисления.

1. Первая группа. Первая группа состоит из подгрупп лития (Li, Na, K, Rb, Cs и Fr) и меди (Cu, Ag, Au).

Литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций в соединениях проявляют степень окисления +1. Атомы этих элементов легко отдают единственный электрон внешнего слоя и поэтому являются сильными восстановителями. Их восстановительная способность растет от лития к францию. Из всех простых веществ наиболее сильным восстановителем является франций, так как его атомы больше атомов дру-

гих элементов подгруппы. Щелочные металлы образуют соединения $\text{Э}^{+1}-\text{O}-\text{H}$, которые являются сильными хорошо растворимыми основаниями — щелочами. Это обусловлено малой величиной зарядов ионов и большой величиной их радиусов.

Часто к первой главной подгруппе относят и водород, являющийся, так же как и щелочные металлы, *s*-элементом. Однако даже в общих признаках (сходный характер спектра, образование иона Э^{+} , восстановительная способность, реакции взаимного вытеснения металлов и водорода) содержатся и черты отличия водорода от металлов: протон несоизмеримо меньше катионов щелочных металлов и всегда глубоко внедряется в электронные оболочки соединенного с ним атома; энергия ионизации водорода почти в три раза больше примерно одинаковых первых энергий ионизации щелочных металлов; поведение водорода сходно с поведением металлов только в водных растворах; его восстановительная активность проявляется лишь при высоких температурах. С другой стороны, можно указать на многочисленные свойства, которые объединяют водород с галогенами (см. стр. 95). Поэтому целесообразно присоединить водород к подгруппе фтора.

Атомы Cu, Ag и Au также имеют на внешнем слое один электрон. Но однозарядные ионы этих элементов меньше ионов щелочных металлов. Поэтому у них связь $\text{Э}-\text{O}$ прочнее, чем в соединениях основной подгруппы. Действительно, их гидроксиды — более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Второе отличие обусловлено тем, что у Cu, Ag и Au предпоследний слой является 18-электронным ($s^2p^6d^{10}$), т. е. содержит *d*-электроны, которые менее прочно связаны с ядром, чем *s*- и *p*-электроны предпоследних слоев электронных оболочек щелочных металлов. Поэтому элементы побочной подгруппы могут проявлять и степени окисления, большие +1. Действительно, в водных растворах для этих элементов характерны, следующие степени окисления: Cu^{+1} , Cu^{+2} , Ag^{+1} , Au^{+3} . $\text{Cu}(\text{OH})_2$ является слабым основанием, обладает слабо выраженными амфотерными свойствами; $\text{Au}(\text{OH})_3$ — амфотерное соединение с преобладанием кислотных свойств — увеличение заряда и вызванное этим уменьшение размера Э^{+3} привело к укреплению связи $\text{Э}-\text{O}$.

2. Вторая группа. Для всех элементов этой группы характерна степень окисления +2. Атомы элементов главной подгруппы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra) имеют на внешнем слое два *s*-электрона. По восстановительной способности элементы этой подгруппы уступают щелочным металлам (атомы последних имеют большие размеры), хотя в связи с возрастанием атомных радиусов Ca, Sr, Ba и Ra являются сильными восстановителями. Ионы Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Ra^{2+} , будучи аналогами ионов подгруппы лития, имеют конфигурацию атомов благородных газов, но отличаются от Э^{+} зарядом и меньшими радиусами. Поэтому их гидроксиды слабее гидроксидов щелочных металлов. Рост радиусов ионов в ряду $\text{Be}^{2+}-\text{Ra}^{2+}$ приводит к тому, что если $\text{Be}(\text{OH})_2$ — амфотерное соединение, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабое основание, то $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — сильное основание, а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — очень сильное основание, хорошо растворимое в воде; это щелочь, что нашло отражение и в его названии (едкий барит).

Элементы побочной подгруппы — более слабые восстановители, чем элементы основной подгруппы, так как их атомы имеют сравнительно небольшие радиусы. Радиусы ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} также меньше радиусов ионов соседних с ними элементов главной подгруппы (сказывается наличие 18-электронной оболочки). Поэтому гидроксиды этих металлов являются слабыми основаниями. $Zn(OH)_2$ — амфотерное соединение [в этом проявляются черты сходства с $Be(OH)_2$]; амфотерные свойства $Cd(OH)_2$ выражены слабо, HgO неамфотерна*. Так как элементы подгруппы цинка являются последними *d*-элементами (они завершают вставные декады), то в их свойствах проявляются некоторые черты сходства со следующими за ними элементами подгруппы Ga.

3. Третья группа. Для элементов подгруппы бора (за исключением таллия) характерна степень окисления +3. Последней соответствуют соединения $\text{Э}(\text{OH})_3$. Происходит дальнейшее ослабление (от I группы к II, от II к III) основных свойств. Если $LiOH$ — основание, а $Be(OH)_2$ — амфотерное соединение, то $B(OH)_3$ — кислота. Таким образом, при переходе к третьей группе мы впервые встречаемся с элементом, образующим кислоту (этим бор отличается и от всех элементов III группы), и с изополикислотами, которые также характерны для бора. В соответствии с увеличением радиусов ионов элементов в ряду $Al(OH)_3$ — $Tl(OH)_3$ происходит усиление основных свойств. Если $Ga(OH)_3$ отличается практически одинаковой степенью диссоциации с отщеплением ионов OH^- и H^+ , то у $In(OH)_3$ несколько преобладают основные свойства, а у $Tl(OH)_3$ амфотерные свойства выражены очень слабо. Обращает на себя внимание очень медленное усиление основных свойств в этом ряду соединений. Это объясняется тем, что если атомы элементов третьей главной подгруппы являются электронными аналогами (их внешний электронный слой имеет строение s^2p), то ионы B^{3+} и Al^{3+} сильно отличаются от Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} . Первые имеют наружные оболочки атомов благородных газов, а вторые — 18-электронные оболочки, содержащие 10 *d*-электронов. Вследствие этого увеличение радиусов ионов после алюминия становится менее значительным, что и приводит к медленному усилению основного характера соединений. Здесь, так же как и в предыдущей группе, наблюдается диагональное сходство: амфотерные гидроксиды Al и Be близки по свойствам.

Мы уже отмечали, что среди элементов подгруппы бора исключение представляет таллий. Для него характерна степень окисления +1, причем $TlOH$ является сильным основанием. Это объясняется тем, что для Tl более прочными оказываются соединения, в которых атом сохраняет электроны на *s*-орбиталях. Поэтому у Tl , как и у следующих за ним элементов 6 периода (см. ниже), валентным становится в первую очередь *p*-электрон. Для In и тем более для Ga это не характерно. Поэтому Ga^+ — очень сильный восстановитель, а Tl^{3+} — сильный

* Соединение $Hg(OH)_2$ неустойчиво и распадается на HgO и H_2O .

окислитель. TlOH является сильным основанием, что объясняется значительным размером иона Tl^+ и малым его зарядом.

Для элементов побочной подгруппы (Sc , Y , La и Ac) также характерны степени окисления $+3$ и им соответствуют соединения $\text{Э}(\text{OH})_3$. Атомы Sc , Y , La и Ac не являются электронными аналогами B и Al ; на внешнем слое у них содержится два s -электрона. Однако ионы B^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и Ac^{3+} являются электронными аналогами — все они имеют электронное строение атомов благородных газов. Поэтому изменение свойств соединений при переходе от B к Ac является более закономерным, чем при переходе от B к Tl , в частности, в ряду $\text{B}(\text{OH})_3$ — $\text{Al}(\text{OH})_3$ — $\text{Sc}(\text{OH})_3$ — $\text{Y}(\text{OH})_3$ — $\text{La}(\text{OH})_3$ — $\text{Ac}(\text{OH})_3$ быстрее усиливаются основные свойства: если $\text{Sc}(\text{OH})_3$ является слабым основанием с почти отсутствующими признаками амфотерности, то $\text{La}(\text{OH})_3$ — уже сильное основание. Большие радиусы ионов La^{3+} и Ac^{3+} делают связь Э—O малопрочной, что приближает их гидроксиды по силе к гидроксидам основной подгруппы второй группы.

Элементы семейства лантаноидов чрезвычайно похожи друг на друга по свойствам. Для них наиболее характерна степень окисления $+3$, для Ce также и $+4$. Гидроксиды лантаноидов $\text{Э}(\text{OH})_3$, как правило, неамфотерны; их основные свойства ослабевают от Ce к Lu ; это связано с уменьшением радиусов ионов (лантаноидное сжатие). Так как $r_{\text{Ce}^{4+}} < r_{\text{Ce}^{3+}}$, то основные свойства у $\text{Ce}(\text{OH})_4$ должны проявляться слабее, чем у $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Действительно, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ является основанием со слабо выраженными амфотерными свойствами.

Актиноиды проявляют различные степени окисления от $+2$ до $+7$. С увеличением порядкового номера все более характерной становится степень окисления $+3$. Мы рассмотрим степени окисления и соединения только трех наиболее важных для практики элементов — Th , U и Pu . Для Th характерна степень окисления $+4$. $\text{Th}(\text{OH})_4$ является неамфотерным основанием; это объясняется большой величиной радиуса иона Th^{4+} . Наиболее характерной степенью окисления для U является $+6$. Он образует соединение $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ — гидроксид уранила. Это — амфотерное соединение; оно может реагировать как с кислотами, так и с щелочами. В гидроксиде уранила содержится ион $(\text{UO}_2)^{2+}$, который входит в состав многих других соединений, содержащих уран в степени окисления $+6$, например хлорида уранила UO_2Cl_2 , нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и т. д. Образование подобных группировок характерно для высоких степеней окисления многих элементов. Так, формула серной кислоты может быть записана в виде $\text{SO}_2(\text{OH})_2$; известны соединения SO_2F_2 , SO_2Cl_2 и др., являющиеся аналогами солей уранила. Образование соединений, содержащих $(\text{ЭO}_2)^{2+}$, менее характерно для серы, чем для урана, ввиду значительно меньшего радиуса S^{+6} ($r_{\text{S}^{+6}} = 0,30 \text{ \AA}$, $r_{\text{U}^{+6}} = 0,80 \text{ \AA}$), поэтому S^{+6} обычно удерживает около себя не два, а четыре иона кислорода, ион $(\text{SO}_4)^{2-}$ прочнее, чем ион $(\text{UO}_4)^{2-}$. При взаимодействии гидроксида уранила с щелочами образуются уранаты $\text{Me}_2^+(\text{UO}_4)^{2-}$ и диуранаты $\text{Me}_2^+(\text{U}_2\text{O}_7)^{2-}$, при реакциях с кислотами — соли уранила. Характерной степенью окисления Pu является $+4$. $\text{Pu}(\text{OH})_4$ — более слабое основание, чем $\text{Th}(\text{OH})_4$ (влияние актиноидного сжатия).

4. Четвертая группа. Если для элементов подгруппы бора основной степенью окисления была +3 и лишь в единичных случаях +1 (в связи с чем окислительно-восстановительные процессы перехода от одного из этих состояний в другое были не типичны), то для элементов подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) в соответствии со строением внешнего электронного слоя характерны две степени окисления (+2 и +4). Первая отвечает восстановительным свойствам, вторая — окислительным свойствам. При переходе от C к Pb степень окисления +2 становится все более характерной, в связи с чем растет и устойчивость веществ, содержащих Э^{+2} . Для C и Si степень окисления +2 проявляется в очень небольшом количестве соединений (например, CO, SiO); для них характерна степень окисления +4. $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — амфотерные соединения; их основные свойства усиливаются от Ge к Pb; у $\text{Ge}(\text{OH})_2$ преобладает кислотная ионизация, у $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — основная. Вещества, содержащие ионы Ge^{2+} , являются сильными восстановителями, соединения Pb^{+4} — сильными окислителями.

Так как $r_{\text{Э}^{+4}} < r_{\text{Э}^{+2}}$, то связь $\text{Э}^{+4}—\text{O}$ прочнее связи $\text{Э}^{+2}—\text{O}$. Поэтому соединения, содержащие группу $\text{Э}^{+4}—\text{O}—\text{H}$, проявляют кислотные свойства. Углерод в степени окисления +4 образует угольную кислоту H_2CO_3 ; это очень слабая кислота. Еще более слабыми являются кислоты H_4SiO_4 , $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$. Координационное число в этом ряду веществ в соответствии с укрупнением Э^{+4} возрастает от 3 (для C^{+4}) до 6 (для Pb^{+4}). Все эти соединения малоустойчивы; они разлагаются с отщеплением воды, однако вполне устойчивы их соли. Медленность ослабления кислотных свойств обусловлена причиной, знакомой нам по третьей группе; ионы Ge^{4+} , Sn^{4+} и Pb^{4+} имеют 18-электронные оболочки; поэтому возрастание радиусов происходит медленно. Здесь также проявляется диагональное сходство. Так, Si^{+4} похож на B^{+3} . Их сходство, в частности, выражается в том, что для кремния, как и для бора, известно большое количество изополисоединений.

Бор образует ряд водородных соединений, но это не характерно для остальных элементов третьей группы; в четвертой же группе образование водородных соединений свойственно всем элементам. Однако их устойчивость в подгруппе резко падает. Так, если углерод образует огромное число водородных соединений, то для кремния их известно сравнительно немного, для германия их несколько, для олова — два, а для Pb удалось получить только одно — PbH_4 , да и оно оказалось крайне неустойчивым. Ввиду большой степени окисления элементов все водородные соединения не являются кислотами.

Для элементов побочной подгруппы (Ti, Zr и Hf) характерной степенью окисления также является +4. Соединения $\text{Э}(\text{OH})_4$ амфотерны, их кислотные свойства при переходе от Ti к Hf ослабевают.

5. Пятая группа. Для элементов главной подгруппы (N, P, As, Sb и Bi), внешний электронный слой которых имеет конфигурацию s^2p^3 , уже характерны три степени окисления: +5, +3 и —3.

Степень окисления +5 при переходе от азота к фосфору становится более устойчивой, а затем устойчивость Э^{+5} уменьшается. Формулы

соединений: HNO_3 , H_3PO_4 (а также $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{HPO}_3)_3$ и большое число других изополисоединений), H_3AsO_4 и $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Как видно, координационное число при переходе от азотной кислоты к сурьмяной возрастает от 3 до 6. HNO_3 является сильным окислителем.

Степень окисления $+3$ при переходе от азота к висмуту становится все более устойчивой, и основной характер соединений усиливается: HNO_2 и H_3PO_3 — кислоты, H_3AsO_3 — амфотерное соединение с преобладающими кислотными свойствами, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — амфотерное соединение с преобладающими основными свойствами, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — неамфотерный гидроксид. Эти соединения могут проявлять и окислительные и восстановительные свойства.

Водородные соединения указанных элементов имеют формулу $\text{Э}^3\text{H}_3$; они не являются кислотами. Эти соединения — восстановители. Восстановительная способность по подгруппе возрастает. Для V, Nb и Ta, составляющих побочную подгруппу, характерной степенью окисления является $+5$. Они образуют слабые кислоты HЭO_3 ; их сила уменьшается от V к Ta.

6. Шестая группа. Характерными степенями окисления элементов главной подгруппы — S, Se, Te и Po — в соответствии с электронной конфигурацией внешнего слоя являются $+6$, $+4$ и -2 . Кислород имеет степень окисления -2 (об исключениях см. стр. 78).

Соединения, содержащие Э^{+6} , имеют формулы H_2SO_4 , H_2SeO_4 и H_6TeO_6 . Таким образом, при переходе от селена к теллуру происходит увеличение координационного числа от 4 до 6. Это обусловлено увеличением радиусов в ряду $\text{S}^{+6}—\text{Se}^{+6}—\text{Te}^{+6}$. H_2SO_4 и H_2SeO_4 — сильные кислоты, их сила почти одинакова, теллуровая — слабая кислота. Окислительная активность возрастает при переходе от H_2SO_4 к H_2SeO_4 и уменьшается при переходе к H_6TeO_6 . Таким образом, ряд $\text{H}_2\text{SO}_4—\text{H}_2\text{SeO}_4—\text{H}_6\text{TeO}_6$ дает типичный пример вторичной периодичности. Поэтому свойства H_2SeO_4 не представляют среднего из свойств H_2SO_4 и H_6TeO_6 .

Соединения, содержащие Э^{+4} , имеют формулу $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ и являются кислотами средней силы. В ряду $\text{H}_2\text{SO}_3—\text{H}_2\text{SeO}_3—\text{H}_2\text{TeO}_3$ происходит ослабление кислотных свойств, у теллуристой кислоты появляются признаки амфотерности. Если H_2SO_3 — довольно сильный восстановитель, то для H_2TeO_3 характерно проявление окислительных свойств.

Водородные соединения $\text{Э}^{-2}\text{H}_2$ могут диссоциировать с отщеплением иона водорода; в соответствии с увеличением радиусов ионов кислотные свойства усиливаются при переходе от H_2S к H_2Te . H_2S , H_2Se и H_2Te — сильные восстановители; их восстановительная способность увеличивается от H_2S к H_2Te .

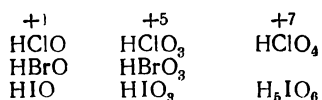
Элементы побочной подгруппы Cr, Mo, W образуют соединения, отвечающие степеням окисления от $+2$ до $+6$; наиболее типичная степень окисления $+6$, а для хрома и $+3$. Простые соединения имеют формулу $\text{H}_2\text{ЭO}_4$. Все они являются кислотами. В ряду $\text{H}_2\text{CrO}_4—\text{H}_2\text{MoO}_4—\text{H}_2\text{WO}_4$ сила кислот уменьшается. Кроме того, для степени окисления $+6$ известно большое число изополисоединений (например, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и их соли — сильные окислители.

Окислительная способность соединений Э^{+6} в подгруппе падает. Радиус иона $\text{Cr}^{3+}(0,63 \text{ \AA})$ близок к радиусу иона $\text{Al}^{3+}(0,51 \text{ \AA})$. Этим можно объяснить, что $\text{Cr}(\text{OH})_3$ подобно $\text{Al}(\text{OH})_3$ является амфотерным соединением.

7. Седьмая группа. Главная подгруппа этой группы содержит галогены — элементы F, Cl, Br, I, At. Свободные галогены — окислители. Первый элемент подгруппы галогенов — фтор — является самым сильным из всех известных окислителей. Он значительно отличается от других элементов подгруппы и может проявлять только одну* степень окисления —1. HF в водном растворе является кислотой средней силы.

Характерной для хлора, брома и иода степенью окисления также является —1; однако они могут проявлять и другие степени окисления. В водном растворе HЭ — кислоты; с увеличением r_3 их сила возрастает от HCl к HI. HЭ реагируют как восстановители; в ряду HCl—HBr—HI восстановительная способность усиливается.

Кроме степени окисления —1, хлор, бром и иод образуют соединения, в которых имеют положительные степени окисления. Наиболее важные соединения здесь следующие:



Устойчивость кислот возрастает с повышением степени окисления и при переходе от Cl к I. По вертикали сила кислот уменьшается, по горизонтали — возрастает. Это возрастание наиболее значительно для кислот хлора. Действительно, если HIO — амфотерное соединение, то HClO₄ — самая сильная из всех известных кислот.

Как уже говорилось выше, водород также можно присоединить к галогенам, так как он может образовать ионы H⁺, которые, как и ионы галогенов (F[−], Cl[−], Br[−], I[−], At[−]), изоэлектронны атомам благородных газов (соответственно He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). К этому признаку сходства можно добавить газообразное состояние водорода, двухатомность его молекул, легкость замещения водорода в органических соединениях галогенами, близость энергий разложения молекул H₂ и Hal₂, соизмеримость потенциалов ионизации водорода и первых потенциалов ионизации галогенов и т. д. Разумеется, нельзя не учитывать отличие водорода от галогенов (оно обусловлено тем, что галогены как *p*-элементы образуют соединения, в которых имеют степень окисления больше единицы). Однако аналогия в свойствах водорода и галогенов более значительна, чем в свойствах водорода и металлов (см. стр. 90). Есть еще один серьезный довод в пользу этого утверждения — результаты применения методов сравнительного расчета. На одном примере это иллюстрируется рис. 37; на нем сопоставлены температуры и теплоты плавления в ряду галогенов; точка для водорода оказалась на одной прямой с точками для гало-

*В том числе и в соединении с кислородом; поэтому $\text{O}^{+2}\text{F}_2^-$ не оксид фтора, а фторид кислорода.

генов. Следовательно, правильнее считать водород неполным аналогом фтора и помещать его в таблице элементов над F, а над Li лишь в скобках.

Элементы побочной подгруппы Mn, Tc, Re, характеризующиеся электронной конфигурацией $(n-1)s^2p^6d^5ns^2$, имеют много степеней окисления — от +2 до +7. Для марганца наиболее характерны +2,

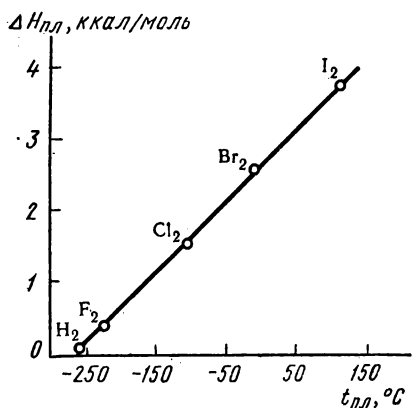


Рис. 37. Взаимосвязь между температурами плавления и теплотами плавления галогенов и водорода

+4, +6 и +7. Им отвечают соединения $Mn^{+2}(OH)_2$, $Mn^{+4}(OH)_4$, $H_2Mn^{+6}O_4$ и $HMn^{+7}O_4$. В соответствии со схемой Косселя при повышении степени окисления усиливается кислотный характер соединений: $Mn(OH)_2$ — основание, $Mn(OH)_4$ — очень слабое основание со слабо выраженными амфотерными свойствами (это соединение легко разлагается на MnO_2 и H_2O), H_2MnO_4 и $HMnO_4$ — кислоты. $HMnO_4$ легко распадается на Mn_2O_7 и H_2O ; H_2MnO_4 также является малоустойчивым соединением, но многие соли этих кислот вполне устойчивы. В ряду $Mn^{+2}—Mn^{+4}—Mn^{+6}—Mn^{+7}$ усиливаются окислительные и ослабевают восстановительные свойства; $Mn^{+2}(OH)_2$ легко окисляется, т. е.

является восстановителем; соли $HMnO_4$ — очень сильные окислители. Для Tc и Re наиболее характерной степенью окисления является +7. Соответствующие соединения имеют формулы H_2EO_4 . Сила кислот и их окислительная способность в рядах $H_2MnO_4—H_2TcO_4—H_2ReO_4$ и $HMnO_4—HTcO_4—HReO_4$ падают.

8. Восьмая группа. Главную подгруппу VIII группы образуют благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn. Раньше считали, что атомы благородных газов не могут образовывать химические связи — проявляют нулевую степень окисления*. Это мнение было опровергнуто в 1962 г. (см. стр. 53); сейчас известно много соединений ксенона и несколько соединений криптона и радона (соединения других благородных газов не получены). Прочность соединений благородных газов возрастает с увеличением их порядкового номера. Наиболее изучены соединения ксенона; для него обнаружены степени окисления +2, +4, +6 и +8. Им отвечают, в частности, соединения XeF_2 , $XeOF_2$, XeO_3 , $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$. Эти соединения сравнительно прочны, они могут существовать при комнатной температуре.

Побочная подгруппа VIII группы может быть разбита на две части: элементы *семейства железа* (Fe, Co, Ni) и семейство *платиновых ме-*

* В прошлом благородные газы помещали в нулевую группу, которая не имела побочной подгруппы. Наоборот, в VIII группе отсутствовала главная подгруппа.

таллов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Степень окисления колеблется от +2 до +8.

Для Fe, Co и Ni характерны степени окисления +2 и +3; при переходе от Fe к Ni соединения со степенью окисления +3 становятся менее устойчивыми. В соответствии с небольшим уменьшением радиусов ионов при переходе от Fe к Ni основные свойства гидроксидов ослабевают. $\text{Э}(\text{ОН})_2$ являются неамфотерными основаниями, $\text{Э}(\text{ОН})_3$ — очень слабыми основаниями с весьма слабо выраженными амфотерными свойствами. Соединения Fe^{2+} являются восстановителями средней силы. В ряду $\text{Fe}^{+2}—\text{Co}^{+2}—\text{Ni}^{+2}$ падает восстановительная способность. В ряду $\text{Fe}^{+3}—\text{Co}^{+3}—\text{Ni}^{+3}$ возрастает окислительная способность.

Для железа известна также степень окисления +6, ей соответствует соединение H_2FeO_4 ; эта кислота неустойчива, но многие ее соли получены. В ряду $\text{Fe}^{+2}—\text{Fe}^{+3}—\text{Fe}^{+6}$ происходит усиление окислительной способности; оно особенно значительно при переходе от степени окисления +3 к степени окисления +6.

Для платиновых металлов известно большое число степеней окисления. Для платины, в частности, характерны степени окисления +2 и +4. Гидроксид $\text{Pt}(\text{ОН})_2$ неамфотерен (большой радиус иона Pt^{2+}). Соединение $\text{Pt}(\text{ОН})_4$ амфотерно, реагирует как с кислотами, так и с щелочами. Высшая степень окисления +8 известна только для Ru и Os и проявляется в соединениях RuO_4 и OsO_4 . Для этой степени окисления не известно кислот и оснований, потому что соединения RuO_4 и OsO_4 являются координационно насыщенными по кислороду (рассмотрите ряд $\text{H}_2\text{WO}_4—\text{H}_4\text{ReO}_4—\text{H}_6\text{OsO}_4$).

Наряду с закономерным изменением свойств в пределах каждого из двух семейств элементов можно рассматривать изменение в свойствах по трем подгруппам, т. е. по вертикали. Так, в ряду $\text{Fe}^{+6}—\text{Ru}^{+6}—\text{Os}^{+6}$ происходит резкое ослабление окислительных свойств: если K_2FeO_4 — очень сильный окислитель ($\text{Fe}^{+6} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$), то K_2RuO_4 легко восстанавливается (до RuO_2), а K_2OsO_4 сравнительно легко окисляется (до OsO_4). Если FeO_4 не существует, а RuO_4 разлагается (при нагревании) со взрывом, то OsO_4 кипит без разложения.

9. Некоторые выводы. Обобщая материал по кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам соединений, содержащих связи $\text{Э}—\text{O}—\text{H}$ и $\text{Э}—\text{H}$, мы можем сделать ряд выводов. Если рассматривать какую-либо одну степень окисления, то в каждой подгруппе сверху вниз усиливаются основные и ослабевают кислотные свойства. При возрастании степени окисления данного элемента, наоборот, ослабевают основные его свойства и усиливаются кислотные. По мере перехода к группам с большим номером возрастает стремление к проявлению различных степеней окисления, в том числе отрицательных, причем последние в соответствии с ростом сродства к электрону становятся все более типичными (в главных подгруппах). Увеличение вариаций степеней окисления проявляется в возрастании вероятности протекания окислительно-восстановительных реакций и в увеличении их разнообразия.

Мы уже отмечали (стр. 62), что при переходе от I группы к VII различие в свойствах элементов основной и побочной подгрупп ослабевает, затем усиливается и становится весьма значительным. Но это различие велико для низших степеней окисления и незначительно для высших. Так, хлор ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) и марганец ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$) не имеют ничего общего, не сходны и свойства соединений $Cl^{+7}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4)$ и $Mn^{+2}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5)$, но соединения $Cl^{+7}(1s^2 2s^2 2p^6)$ и $Mn^{+7}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ должны обладать сходными свойствами, что и имеет место в действительности.

Таким образом, хотя схема Косселя является приближением и тем более грубым, чем выше степени окисления элементов, однако она позволяет не только систематизировать обширный материал по свойствам важнейших соединений, но и осуществлять различные прогнозы. Поэтому вышеизложенное можно рассматривать как неорганическую химию в миниатюре, как бы ее эскиз.

Глава четвертая

О ЗНАЧЕНИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Ф. Энгельс назвал открытие Д. И. Менделеевым периодического закона «научным подвигом». Сейчас, когда периодический закон воспринимается нами еще на школьной скамье как один из основных законов природы, трудно оценить и прочувствовать всю гениальность обобщения, сделанного Д. И. Менделеевым. Ведь в то время когда был сформулирован периодический закон, было известно только 63 элемента, причем атомные веса и валентности многих из них были установлены неверно. Тем не менее Д. И. Менделеев на основании периодического закона изменил валентности и исправил атомные веса многих элементов, разместил ряд элементов в таблицу вопреки принятым в то время представлениям об их сходстве друг с другом, не поддавался соблазну исправить кажущиеся (как мы теперь знаем) отклонения. Более того, он предсказал существование многих элементов, указав для некоторых из них даже свойства основных соединений.

До открытия Д. И. Менделеева исследовались свойства различных элементов, но не рассматривалась их взаимосвязь. Периодический закон свел накопленный химиками огромный, но разрозненный материал в стройную систему. Процесс упорядочения получаемых наукой сведений на основе периодического закона интенсивно происходит и в настоящее время.

Цель истинной науки — знать, чтобы предвидеть, — это бесспорно, но значение периодического закона не исчерпывается тем, что он дает возможность оценить огромное количество необходимых для теории и практики значений физико-химических констант простых веществ и их соединений. Колоссальное множество закономерностей, объединяемых периодическим законом, позволяет заранее предвидеть поведение веществ в различных процессах и особенности протекания химических реакций. Развитие химии вскрывает все больше таких

закономерностей. Периодический закон дает возможность исследователю и инженеру видеть общую картину изменения свойств веществ, их сходство и различие. Понимание этого необходимо для решения множества научных и практических задач.

Только на основе периодического закона стало возможно установление строения атомов элементов. Подобно тому, как нить Ариадны помогла герою древнегреческого мифа выбраться из лабиринта, периодический закон позволил разобраться в строении атомов — решить вопрос, более запутанный природой, чем легендарный лабиринт.

Необходимо отметить, что представления о строении атомов, не смотря на их огромное значение для науки, не заменяют периодического закона. Периодический закон дает возможность предсказывать и вычислять такие свойства элементов и их соединений, которые пока не могут быть рассчитаны теоретически на основе данных об электронном строении атомов и молекул. Очевидно, дальнейшее развитие науки приведет к увеличению возможностей теоретического расчета, но ясно также и то, что оно приведет и к изучению еще большего числа веществ и свойств; поэтому разрыв между тем, что позволяет вычислить теория строения атомов и молекул, и тем, что можно найти с помощью периодического закона, видимо, всегда будет существовать. В соответствии с положениями диалектического материализма химия не может быть сведена к физике. Все законы физики соблюдаются и в области химии, однако в химии есть ряд своих, только ей присущих закономерностей; наиболее важной из них является периодический закон.

Периодический закон и периодическая система элементов хотя и открыты в то время, когда атом считался неделимым, являются фундаментальным обобщением. В простом законе выражено огромное разнообразие сложнейших природных закономерностей. Все последующее развитие науки — и открытие новых элементов, и определение их свойств образуемых ими соединений, и открытие радиоактивности, изотопии, сложной структуры атома, искусственной радиоактивности и многие другие завоевания науки — лишь укрепило периодический закон, раскрыло новые его стороны, расширило и углубило его содержание. Подтвердились пророческие слова Д. И. Менделеева: «...периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает».

Периодический закон — это квинтэссенция химической науки, это основа, которая позволяет связать и осмыслить необозримый по объему фактический материал, это неиссякаемый родник новых открытий и обобщений. Периодическая система, — писал Нильс Бор, — это «путеводная звезда для исследователей в области химии, физики, минералогии, техники». Он оказал огромное влияние на развитие геологии, геохимии, ядерной физики, астрофизики, космогонии. Периодический закон — это один из тех общих законов природы, которые постоянно обогащают науку. В этом его огромное общенаучное значение.

Трудно переоценить и философское значение периодического закона. В нем нашли яркое выражение взаимосвязь и взаимообуслов-

ленность явлений. Все элементы связаны, как звенья единой цепи. Каждый элемент можно изучать только в связи с прочими, всю периодическую систему можно охватить только в свете свойств каждого элемента.

Трудно назвать другой закон природы, который более определенно указывал бы, как количественные изменения (рост Z) приводят к качественным изменениям — появлению новых свойств элементов и их соединений.

Изучая периодическую систему элементов, мы многократно убеждаемся и в том, что она содержит яркие примеры, подтверждающие закон единства и борьбы противоположностей, составляющий ядро диалектики: периоды объединяют противоположные по свойствам элементы, да и элементы в зависимости от условий могут реагировать различным образом. Так, например, сера может быть окислителем и восстановителем, мышьяк по одним свойствам похож на металлы, а по другим — на неметаллы и т. д.

Д. И. Менделеев неоднократно подчеркивал, что периодический закон вскрыл черты сходства, общность между элементами, казавшимися до этого совершенно непохожими друг на друга. Так, и металл марганец и типичный неметалл хлор проявляют степень окисления $+7$ и для этой степени окисления их соединения (Mn_2O_7 и Cl_2O_7 , $KMnO_4$ и $KClO_4$ и др.) весьма схожи. И это не случайно, а закономерно, так как оба эти элемента находятся в VII группе. Казалось бы, совершенно непохожие друг на друга элементы натрия и фтор оба одновалентны, и это тоже соответствует периодическому закону.

Можно привести и многочисленные примеры подтверждения третьего основного закона диалектики — закона отрицания отрицания. Ограничимся одним — переход от одного периода к другому, связанный с формированием нового электронного слоя, — это повторение в процессе развития пройденных ступеней на новой, высшей основе.

ЧАСТЬ III

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ВВЕДЕНИЕ

1. Молекулы, ионы, свободные радикалы. Атомы элементов могут образовать три вида частиц, участвующих в химических процессах — *молекулы, ионы и свободные радикалы.*

Молекулой называется наименьшая нейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Различают *одноатомные*, двух-, трех- и т. д., в общем *многоатомные* молекулы. В обычных условиях из одноатомных молекул состоят благородные газы; молекулы высокомолекулярных соединений, напротив, содержат многие тысячи атомов.

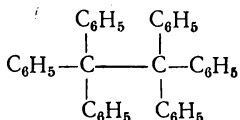
Ион — заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком (анионы) или недостатком (катионы) электронов. В веществе положительные ионы всегда существуют вместе с отрицательными. Так как электростатические силы, действующие между ионами, велики, то невозможно создать в веществе сколько-нибудь значительный избыток ионов одного знака.

Свободным радикалом называется частица, обладающая ненасыщенными валентностями (ниже, на стр. 183, дано определение этого понятия на основе электронных представлений). Такими частицами являются, например, CN_3 и NH_2 . В обычных условиях свободные радикалы, как правило, не могут существовать длительное время. Эти частицы играют чрезвычайно важную роль в химических процессах. Протекание многих реакций невозможно без участия свободных радикалов. При очень высоких температурах (например, в атмосфере Солнца) единственными двухатомными частицами, которые могут существовать, являются свободные радикалы (CN , OH , CH и некоторые другие). Много свободных радикалов присутствует в пламени.

Известны свободные радикалы более сложного строения, которые являются сравнительно *стабильными* и могут существовать при обыч-

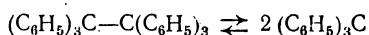
ных условиях. Таков радикал трифенилметил, с открытия которого началось изучение свободных радикалов.

В 1900 г. Гомберг (США) попытался получить гексафенилэтан



Для этого он использовал реакцию взаимодействия между трифенилхлорметаном $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ и цинком, медью или мелкодисперсным серебром. В результате взаимодействия металла с хлором у молекул трифенилхлорметана должна была освободиться одна связь и образовавшиеся радикалы должны были связываться друг с другом, давая гексафенилэтан (реакция Юрца—Фиттига).

Однако Гомберг получил вещество, свойства которого оказались непохожими на свойства углеводородов. Это бесцветные кристаллы, при растворении которых получались ярко-желтые растворы; последние легко реагировали с иодом, кислотой воздуха и другими веществами. На основании этих данных Гомберг высказал предположение, что гексафенилэтан распадается, давая свободный радикал трифенилметил:



Последующие исследования показали, что эта реакция действительно происходит, хотя и не в такой степени, как предполагал Гомберг; диссоциация гексафенилэтана на трифенилметил становится значительной только при температурах 50—100°C.

Одной из причин сравнительной устойчивости трифенилметила являются *пространственные затруднения* — большие размеры фенильных групп C_6H_5 препятствуют соединению радикалов в молекулу гексафенилэтана; о других причинах будет сказано ниже (см. стр. 174). Известны и другие стабильные свободные радикалы, подобные трифенилметилу.

2. История развития представлений о химической связи и валентности. Первая попытка создания теории химической связи относится к началу XIX в., когда Бергман (Швеция) и Бертолле (Франция) выдвинули идею о том, что стремление частиц к взаимодействию* вызвано действующими между ними силами всемирного тяготения. Однако оказалось, что химическое сродство не пропорционально массам атомов, соединяющихся в молекулу; например, атом ртути в 200 раз тяжелее атома водорода, но вода несравненно прочнее окиси ртути (дополните этот пример другими, сопоставив, например, прочность соединения данного элемента с рядом других, входящих в одну и ту же подгруппу периодической системы). Кроме того, силы тяготения действуют на любых расстояниях, в то время как влияние химических сил сказывается всего лишь на протяжении 0,5÷3 Å. Первые невелики и уменьшаются обратно пропорционально квадрату расстояния; вторые колоссальны (они примерно в 10^{33} раз больше гравитационных сил) и во многих случаях уменьшаются с расстоянием в степени, зна-

* Это стремление обычно определяют словосочетанием *химическое сродство* — термин, восходящий к алхимическому периоду химии.

чительно большей двух. Сила тяготения ненасыщаема, вещество образует огромные скопления атомов (в частности, в виде планет); между тем, например, к атому водорода, соединившемуся с другим атомом водорода, третий уже не присоединяется — химические силы характеризуются насыщенностью. Кроме того, в отличие от гравитационных химические силы обычно связаны с определенным направлением в пространстве (см. стр. 108). Если сила тяготения в соответствии с законом Ньютона воздействует на все тела, то влияние химических сил специфично — атом хлора связывают с атомом натрия прочные узы, с атомом хлора — более слабые, а с гелием, например, никакие. Если учесть при этом влияние на прочность химической связи внешних условий (в частности, температуры), то станет ясным, почему *гравитационная теория Бергмана—Бертолле* оказалась нежизнеспособной.

Ее сменила *электрохимическая теория* шведского ученого Берцелиуса (1810 г.). Согласно этой теории атом каждого элемента имеет два полюса — положительный и отрицательный, причем у одних атомов преобладает первый, у других второй. Соединение электроположительного магния с электроотрицательным кислородом с точки зрения теории Берцелиуса объяснялось притяжением преобладающих в них полюсов, имеющих противоположные знаки. Если просходит частичная компенсация зарядов, то продукт реакции не утратит их полностью. Этим объясняли образование сложных молекул (например, карбоната магния в результате соединения «положительного» MgO с «отрицательным» CO_2). Теория Берцелиуса явилась развитием идей Дэви (1806 г.) о том, что химическая связь возникает благодаря взаимному притяжению разноименно заряженных тел. Электрохимическая теория, на первый взгляд, представляется правдоподобной и как будто подтверждается процессом электролиза: электролиз как бы возвращает атомам полярность, утраченную ими при образовании соединения. Но при таком подходе, — писал по поводу теории Берцелиуса Гегель, — «встречающиеся в химическом процессе изменения удельной тяжести, сцепления, фигуры, цвета и т. д., как равно кислотных, едких, щелочных и т. д. свойств, оставляются без внимания, и все исчезает в абстракции электричества. Пусть же перестанут упрекать философию в «абстрагировании от частного и в пустых отвлеченностях», раз физики позволяют себе забыть о всех перечисленных свойствах телесности ради положительного и отрицательного электричества». Действительно, вскоре электрохимическая теория исчезла из научного обихода, ибо и существование прочных молекул, состоящих из атомов одинаковой полярности (например, H_2 и Cl_2), и осуществление (Дюма, 1834 г.) процессов, в которых разнополярные по теории Берцелиуса элементы заменяли друг друга в соединениях, оказались в непримиримом с ней противоречии.

В 40-х годах прошлого столетия французские химики Дюма и Жерар выдвинули *теорию типов*. Согласно этой теории химические свойства веществ связаны с аналогией в составе их молекул и почти не зависят от природы атомов. Это было попыткой построения теории химии исходя только из данных о составе веществ. Различные орга-

нические соединения рассматривались как производные нескольких неорганических веществ. Так, этиловый спирт C_2H_5OH и диэтиловый эфир $C_2H_5-O-C_2H_5$ относили к типу H_2O , рассматривая их как продукты замещения соответственно атома водорода на группу C_2H_5 и двух атомов водорода на две группы C_2H_5 . Аналогично считали, что CH_3NH_2 и $(CH_3)_2NH$ принадлежат к типу NH_3 и т. д. Так была осуществлена систематизация материала, однако по чисто формальному признаку. Дело доходило до того, что ради втискивания в «прокрустово ложе» типов многочисленных вновь открываемых соединений приходилось приписывать одному и тому же веществу различные формулы (в зависимости от реакции, в которую оно вступает). Жерар в своем руководстве по органической химии писал: «...приковывая в некотором роде тело к одной единственной формуле, часто скрывают в ней те химические отношения, которые другая формула позволила бы понять». Попытки выяснить строение молекул принципиально отвергались, поскольку это якобы недоступно для нашего разума, который не в состоянии проникнуть внутрь неизмеримо малого. Считалось, что изучение вещества в химических процессах позволяет установить лишь его прошлое и будущее, но не настоящее; нитрование C_6H_6 — это прошлое нитробензола, его восстановление до $C_6H_5NH_2$ — это его будущее.

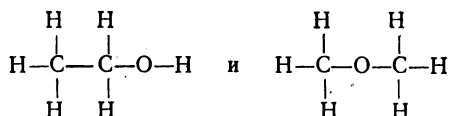
Вскоре появляется работа, результаты которой привели к мысли об определенном строении молекул. В 1852 г. английский исследователь Франкланд на основании изучения образования некоторых металлоорганических соединений [CH_3Na , $(CH_3)_2Hg$, $(CH_3)_3Al$, $(CH_3)_4Sn$ и др.] ввел понятие об атомности (*валентности*), численно выражающей способность атома данного элемента вступать в соединение с определенным числом атомов другого элемента. Приняв валентность водорода равной единице, можно считать, что валентность других элементов является числом, показывающим, со сколькими атомами водорода (или иного одновалентного элемента) может соединиться атом данного элемента.

Величина валентности зависит от того, в каком состоянии находится рассматриваемый элемент, какова природа реагирующего с ним элемента, каковы условия взаимодействия. Все элементы можно разбить на два семейства, включив в одно из них элементы с постоянной валентностью (к их числу относится, например, натрий), а в другую — элементы с переменной валентностью (фосфор, сера и др.).

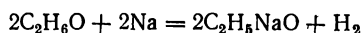
3. Теория химического строения А. М. Бутлерова. В 1861 г. А. М. Бутлеров выдвигает теорию, сущность которой можно сформулировать следующим образом: а) атомы в молекуле соединяются друг с другом в определенном порядке; б) соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью; в) свойства вещества зависят не только от природы атомов и от их количества, но и от их расположения, т. е. от химического строения молекул.

Эта теория объяснила многообразие органических веществ и нанесла решительный удар по агностической теории типов: А. М. Бутлеров показал, что внутренняя структура молекул познаваема, доступна для сознательного воспроизведения. Изучая химические пре-

вращения, можно на основе теории А. М. Бутлерова узнать строение молекул — эта теория указала химические методы исследования строения вещества. Так, например, молекула этилового спирта имеет формулу C_2H_6O , для которой, учитывая валентности элементов, можно предположить только два варианта структуры:



Исследование химических реакций этилового спирта показывает, что его молекула имеет первую из приведенных структур. Так, при действии на спирт металлического натрия происходит замещение только одного атома водорода:

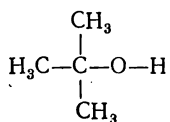


что согласуется с первой формулой, в которой один атом водорода отличается от всех других — он связан с кислородом, а не с углеродом.

За столетие, прошедшее после создания теории химического строения, в результате настойчивой работы ученых были найдены структурные формулы многих тысяч органических и элементоорганических веществ. Установление некоторых из них потребовало больших усилий. Например, для выяснения строения молекулы хинина потребовалось более 60 лет; этот вопрос разрабатывался большим числом исследователей в разных странах.

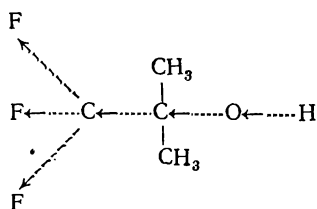
Последующее изучение структуры молекул, приведенное с помощью разработанных в XX в. физических методов (некоторые из них рассмотрены ниже), блестяще подтвердило расположение атомов в молекулах, найденное с помощью теории А. М. Бутлерова. Таким образом, теория А. М. Бутлерова заложила основы современного учения о строении молекул.

Теория химического строения ввела в науку представление о взаимном влиянии атомов в молекулах, которое явилось чрезвычайно плодотворным. Оказалось, что в молекуле взаимодействуют не только непосредственно связанные атомы, но существует взаимное влияние всех атомов. Разумеется, эффект взаимного влияния непосредственно не связанных атомов в молекуле — *индукционный эффект* — сравнительно невелик. Однако в ряде случаев он значителен. Так, если в третичном бутиловом спирте



заменить все атомы водорода одной из метильных групп на фтор, то спирт приобретает свойства кислоты. Это объясняется тем, что фтор,

обладающий большим сродством к электрону, сильно притягивает к себе электроны и его введение в молекулу вызывает смещение электронов вдоль цепи атомов:



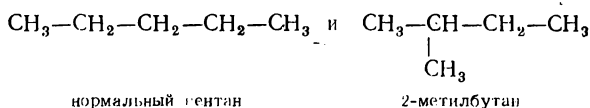
Это смещение затухает по мере удаления от атома, вызвавшего индукционный эффект.

Наконец, теория А. М. Бутлерова объяснила явление *изомерии*, открытое в 1823 г. Либихом и Велером и сыгравшее в свою очередь важную роль в становлении теории химического строения. Это явление заключается в существовании нескольких соединений, обладающих одинаковым составом, но различным строением молекул и отсюда различными свойствами. Идея о существовании таких веществ восходит к исследованиям М. В. Ломоносова. В работе «О металлическом блеске» (1745 г.) он писал, что одной из возможных причин изменения свойств вещества служит перемена расположения его частей.

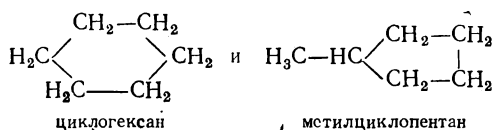
Известно два типа изомерии — *структурная* и *пространственная*.

4. Структурная изомерия. Структурная изомерия обусловлена различной последовательностью связей между атомами в молекуле. Существуют несколько видов структурной изомерии.

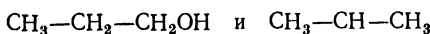
Если молекулы различаются расположением атомов углерода, образующих их каркас, то говорят об *изомерии скелета*. Вот пример:



Число подобного рода изомеров очень быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Так, если для C_6H_{14} их шесть, то для $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ их уже 366 319. А ведь в настоящее время мы знаем о существовании соединений состава $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$! Изомерию, связанную с изменением углеродного скелета, можно продемонстрировать и на других примерах. Вот один из них:

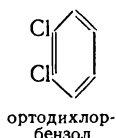


Молекулы с одинаковым углеродным скелетом, но отличающиеся положением *функциональных групп**, называются *изомерами положения*. Такими изомерами являются, например,



нормальный пропиловый спирт

изопропиловый спирт

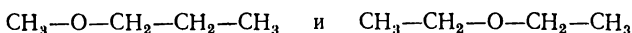


и



Следует отметить, что А. М. Бутлеров, исходя из своей теории, предсказал существование третичного бутилового спирта и впервые осуществил синтез этого изомера нормального бутилового спирта (восстановлением которого получил единственный изомер бутана — изобутан).

Наличие в молекулах радикалов, отличающихся по составу и строению и связанных с неуглеродным атомом, приводит к третьему виду структурной изомерии — *метамерии*. Так,

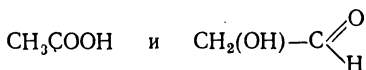


метилпропиловый эфир

диэтиловый эфир

имеют одинаковую суммарную формулу, отличаясь составом радикалов, связанных с кислородом.

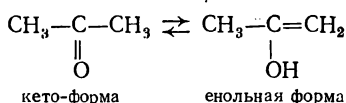
Структурные изомеры образуют и вещества, отличающиеся характером функциональных групп. Примером могут служить



уксусная кислота

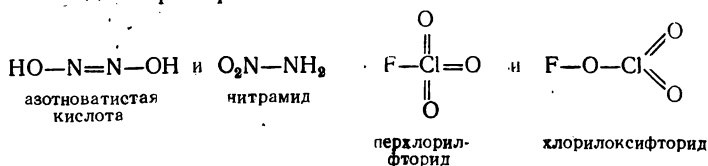
гликолевый альдегид

Особым видом изомерии является *динамическая изомерия*, или *таутомерия*, когда обе изомерные формы легко переходят одна в другую и находятся в равновесии друг с другом. Это явление, логически вытекающее из представлений А. М. Бутлерова о динамических взаимоотношениях атомов в молекуле, предвидел и впервые объяснил создатель теории химического строения (1862 г.). Таутомерия может быть продемонстрирована на примере так называемого кето-енольного равновесия, в частности



* Под функциональными группами подразумевают группы атомов (к ним относят группы —ОН, —NO₂, —NH₂, —COOH, —SO₃H и др.), определяющие в значительной степени химическое поведение вещества и в связи с этим принадлежность к тому или иному классу соединений.

Не следует думать, что структурная изомерия свойственна только органическим соединениям. Она встречается и среди неорганических веществ. Вот два примера:



Успехи развития атомной физики последних десятилетий привели к открытию нового вида изомерии, который можно назвать изотоп-изомерией. Примером могут служить молекулы CH_3COOH и CH_3COOH , которые мечены радиоактивным углеродом: первая — в метильной группе, а вторая — в карбоксильной группе — COOH .

Только работы А. М. Бутлерова позволили охватить все виды структурной изомерии единой теорией. До того времени единичные факты изомерии «бесприютно скитались» (по выражению Либиха) по области науки.

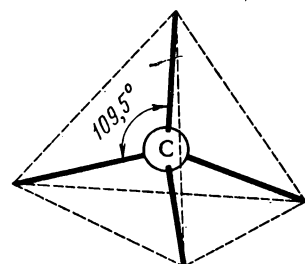


Рис. 38. Расположение валентностей атома углерода в пространстве

В явлении изомерии проявляется одна из форм перехода количественных изменений в качественные: когда число атомов в молекуле достигает определенной величины, появляется возможность варьирования их группировки.

5. Пространственная изомерия. В 1874 г. к теории А. М. Бутлерова было сделано одно существенное дополнение. Независимо друг от друга голландский ученый Вант-Гофф и французский исследователь Ле Бель высказали предположение, что четыре валентности углерода определенным образом расположены в пространстве. А именно, валентности атома углерода направлены к вершинам *тетраэдра*, в центре которого находится атом углерода (рис. 38)*. Углы между всеми связями в этом случае равны и составляют $109,5^\circ$. Это утверждение означает, что если соединить линиями центр атома углерода с центрами окружающих его других атомов в молекуле, то линии связи будут направлены к углам тетраэдра, в центре которого расположен атом С. Так возникло представление о пространственном строении молекул, которое развилось затем в раздел химии, называемый *стереохимией*.

На основании указанного предположения Вант-Гоффом и Ле Белем был сделан вывод о возможности существования особого вида изомерии — *зеркальной изомерии*.

Рассмотрим атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, которые мы обозначим буквами А, В, D и Е

* Тетраэдр — это пирамида, гранями и основанием которой являются равносторонние треугольники.

(рис. 39). Такой атом называется *асимметрическим*. Как видно из рис. 39, в данном случае возможны два варианта структуры — *а* и *б*; при этом структура *а* является как бы зеркальным изображением структуры *б*. Поскольку все расстояния между атомами, равно как и углы

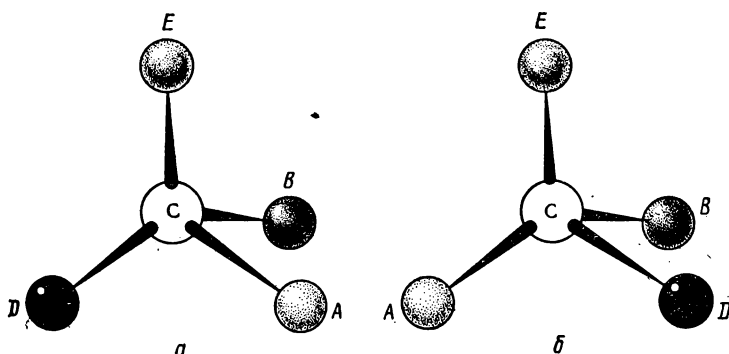


Рис. 39. Структура зеркальных изомеров

между связями в обеих структурах, совершенно одинаковы, то в соответствии с теорией А. М. Бутлерова химические свойства таких изомеров должны быть тождественными.

Факты существования определенных веществ в нескольких формах, неразличимых по химическим свойствам, были известны задолго до появления работ Вант-Гоффа и Ле Беля. Данное явление было открыто в 1848 г. Пастером (Франция). Исследуя винную кислоту $\text{COOH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$

он обнаружил, что это соединение существует в двух формах, которые тождественны по своим химическим свойствам, но различаются по асимметрии кристаллов; кристалл одной формы является как бы зеркальным изображением кристалла другой формы (рис. 40). Такие кристаллы называются *энантиоморфными*, а образующие их вещества — *оптическими антиподами*.

Вант-Гофф и Ле Бель объяснили существование оптических антиподов тем, что молекулы этих веществ содержат асимметрические атомы углерода и, следовательно, могут иметь изомеры, структуры —

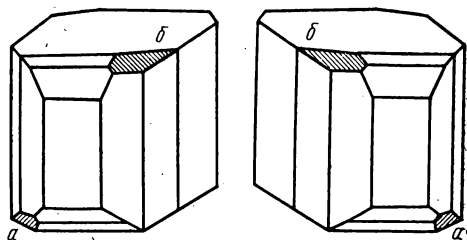
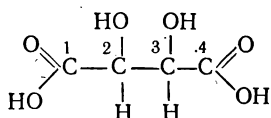


Рис. 40. Кристаллы зеркальных изомеров натриево-аммонийной соли винной кислоты.

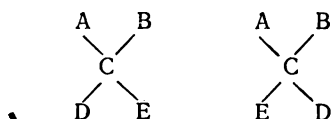
Для того чтобы показать асимметрию кристаллов, две грани, обозначенные буквами *а* и *б*, заштрихованы

которых отвечают приведенным на рис. 39 вариантам. Действительно, в молекуле винной кислоты



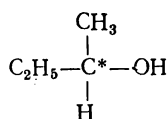
атом углерода, отмеченный цифрой 2, является асимметрическим, он связан с четырьмя различными радикалами —H,—OH,—COOH и CH(OH)—COOH. Поэтому данное вещество должно иметь два оптических изомера*.

Нужно отметить, что зеркальной изомерии не существовало бы, если бы четыре линии связи атома углерода находились в одной плоскости. В этом случае в структурах

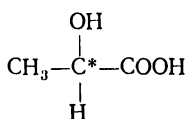


расстояния между атомами (например, между атомами D и A) были бы различными и данные изомеры отличались бы по химическим свойствам — наблюдался бы другой вид изомерии, о котором будет сказано ниже.

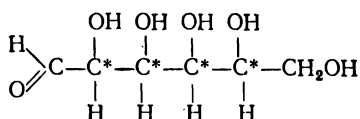
Оптическая изомерия свойственна всем соединениям, содержащим асимметрические углеродные атомы. Вот несколько примеров подобных веществ (асимметрический атом обозначен звездочкой):



изобутиловый
спирт



молочная
кислота



гексозы

С появлением в молекуле каждого следующего асимметрического атома число изомеров возрастает вдвое; при наличии n таких атомов оно равно 2^n . Поэтому для последнего соединения — гексозы — возможны 16 изомеров; все они были найдены. Четыре из них встречаются в природе, остальные были получены искусственным путем.

Как уже указывалось, химические свойства оптических антиподов совершенно одинаковы. Эти изомеры отличаются друг от друга только симметрией (точнее, асимметрией) кристаллов и направлением вращения плоскости поляризации света.

Если пропускать поляризованный свет** через один из оптических изомеров (взятый в кристаллическом, жидком, газообразном или растворенном состоянии),

* Асимметрическим является также атом углерода 3, однако в виду одинакового окружения атомов 2 и 3 изомеры, обусловленные асимметрией атома 3, те же самые, что и изомеры, обусловленные асимметрией атома 2.

** Явление поляризации света рассматривается в приложении 4.

то плоскость поляризации поворачивается на определенный угол, зависящий от того, сколько молекул вещества находится на пути светового луча. Вещества, вращающие плоскость поляризации света, называют *оптически активными веществами*. При пропускании поляризованного света через другой изомер плоскость поляризации поворачивается на тот же самый угол, но в другую сторону. Один из изомеров называют правовращающим (+), другой — левовращающим (—).

В органической химии различают *D* (правую) и *L* (левую) конфигурации оптических изомеров (*D* и *L* являются начальными буквами латинских слов «dexter» — правый и «laevus» — левый). Так, *D*- и *L*-формы аминокислот рассматривают как производные *D*- и *L*-изомеров аминокислоты аланина (рис. 41).

В химических реакциях, происходящих без участия оптически активных веществ, всегда получается смесь изомеров, содержащая обе формы в строго одинаковых количествах. Известно три метода разделения оптических изомеров; все они были впервые предложены Пастером.

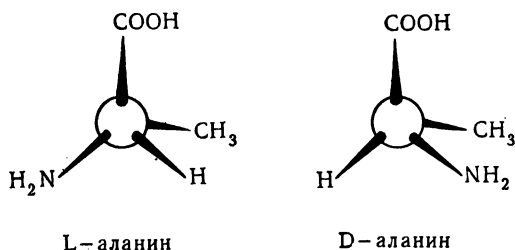


Рис. 41. Оптические изомеры аланина

1. При кристаллизации смеси оптических изомеров они образуют кристаллы различной асимметрии; внимательно рассматривая эти кристаллы, можно отобрать кристаллы одного изомера от кристаллов другого.

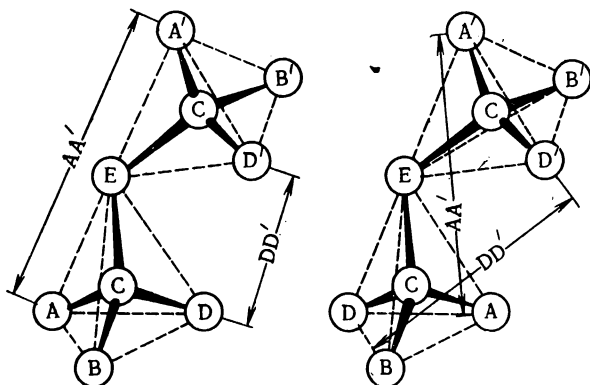


Рис. 42. Строение продуктов соединения оптических изомеров с другим оптически активным веществом

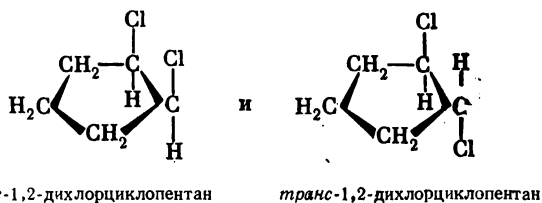
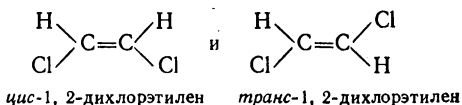
2. Микроорганизмы, питающиеся данным веществом, как правило, разрушают только один из оптических изомеров, оставляя нетронутым другой. Этот факт объясняется тем, что для построения живых организмов могут быть использованы только определенные формы оптически активных веществ.

3. При образовании химических соединений оптических изомеров с другим оптически активным веществом получающиеся продукты уже не будут одинаковыми по свойствам. Это объясняется тем, что расстояния между атомами в этом случае различны. Как можно видеть из рис. 42, при объединении в молекулу двух частиц с асимметричными атомами межатомные расстояния, например расстояние DD' , не могут быть одинаковыми для различных изомеров. Полу-

чив такие соединения, можно отделить их друг от друга, а затем снова выделить из них оптические изомеры.

Интересно, что белки всех живых организмов состоят только из *L*-изомеров аминокислот. Причины этого явления пока не выяснены. Поскольку в организмах используются только определенные формы оптически активных веществ, другие их формы являются бесполезными для живых существ. Этим объясняется тот факт, что микроорганизмы разрушают только один из оптических изомеров в смеси, оставляя другой нетронутым.

Другим видом пространственной изомерии, не связанным с наличием несовместимого зеркального расположения атомов в молекулах, является *геометрическая изомерия*. Она вызвана неодинаковым размещением атомов и характерна для непредельных и циклических органических соединений. Различное расположение заместителей у углеродных атомов относительно двойной связи (в случае непредельных соединений) или плоскости цикла (в случае циклических соединений) — вот причина этого вида изомерии. В первом случае изомерами являются вещества, содержащие по одному неодинаковому заместителю у каждого из атомов, соединенных двойной связью. Вещество, в котором одинаковые заместители расположены по одну сторону плоскости, мысленно проведенной через двойную связь, называется *цис-изомером*. У *транс-изомера* заместители расположены по разные стороны этой плоскости. Для соединений, содержащих циклы, различие определяется тем, расположены ли одинаковые заместители по одну (*цис-*) или по разные (*транс-*) стороны цикла. Таким образом, в *цис*-форме одинаковые заместители сближены, а в *транс*-форме удалены друг от друга. Примерами служат молекулы



Следует подчеркнуть, что *цис-транс*-изомерия отсутствует в нециклических соединениях, содержащих только одинарные связи между атомами углерода, вследствие возможности вращения вокруг одинарной связи (например, групп CH_3 в этане).

Геометрические изомеры в отличие от оптических изомеров обладают неодинаковыми физическими и химическими свойствами. Так, температуры плавления *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов отличаются более чем на 30°C .

Таким образом, при некоторых особенностях строения молекул оказывается недостаточной информация о последовательности связи атомов — надо знать и их пространственное расположение, т. е. *конфигурацию* молекул.

Нужно отметить, что пространственная изомерия, как и структурная, характерна и для неорганических соединений, в частности комплексных соединений (см. стр. 215—216).

Глава первая

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ — ДЛИНА, НАПРАВЛЕННОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ

Основными параметрами молекул являются *длины связей* между атомами (межъядерные расстояния), углы, образованные в молекулах линиями, соединяющими центры атомов в направлении действия между ними химических связей (*валентные углы*), а также *энергии связей*, определяющие их прочность*. Для полной характеристики молекулы необходимо знать распределение в ней электронной плотности и уровни энергии электронов.

1. **Длины связей**.** Ориентировочно оценить длину связи d можно исходя из атомных или ионных радиусов или из результатов ориентировочного определения размера молекул с помощью числа Авогадро (см. стр. 9). Так, объем, приходящийся на одну молекулу воды,

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = 18 / (6,023 \cdot 10^{23}) = 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

откуда

$$d_{\text{H}_2\text{O}} \approx \sqrt[3]{29,9 \cdot 10^{-24}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3 \text{ \AA}.$$

Действительно, длины связей порядка 1 \AA. Для приближенного вычисления d можно применить формулу

$$d_{\text{A-B}} = (d_{\text{A-A}} + d_{\text{B-B}}) / 2,$$

основанную на допущении, что каждый атом вносит постоянный вклад в межатомное расстояние.

Методы, о которых будет сказано ниже, позволяют найти точные значения длин связей. Так, с помощью этих методов были найдены величины d : для H_2 — 0,74, N_2 — 1,09, O_2 — 1,21 \AA. Закономерное изменение атомных (ионных) радиусов в периодической системе элементов связано с закономерным изменением межъядерных расстояний d . Так, для молекул HX имеем:

H-F . . . 0,92 \AA	H-Br . . . 1,42 \AA
H-Cl . . . 1,28 \AA	H-I . . . 1,62 \AA

Если заменить в этом ряду водород на другой элемент (например, на углерод), то характер изменения d для тех же X сохранится. Параллельно

* Прочность связи можно характеризовать как энергией, так и силой, требуемой для разрыва связи; эти характеристики неравнозначны. Мы пользуемся термином «прочность» как синонимом «энергия».

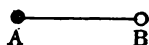
** Здесь и в дальнейшем речь идет о межъядерном расстоянии, отвечающем устойчивому состоянию молекул, когда силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания и потенциальная энергия минимальна (см. стр. 150).

лизм изменений d в двухатомных молекулах позволяет для их количественной оценки воспользоваться методами сравнительного расчета (см. стр. 65)*.

Анализ опытных данных показывает, что при неизменном валентном состоянии межъядерное расстояние для данного типа связи остается в различных соединениях практически постоянным. Так, во всех алифатических соединениях d_{C-C} лежит в пределах от 1,54 до 1,58 Å; в ароматических соединениях — от 1,39 до 1,42 Å.

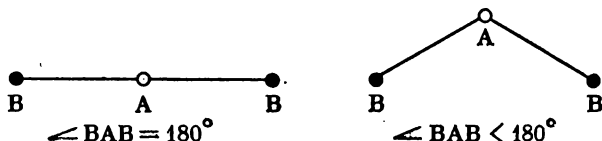
При переходе от одинарной связи к кратной межъядерные расстояния сжимаются, что можно связать с упрочением связи. Если $d_{C-C} \approx 1,54$, то $d_{C=C} \approx 1,34$ и $d_{C \equiv C} \approx 1,20$ Å.

2. Валентные углы. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. Если все двухатомные молекулы (вида A_2 или АВ) могут быть изображены так:



то для трех-, четырехатомных и более сложных молекул возможна разная конфигурация.

Трехатомная молекула может иметь или линейную, или нелинейную форму:



К первому типу относятся молекулы, содержащие некоторые элементы II группы (например, $BeCl_2$, $ZnBr_2$, CdI_2) и ряд других (CO_2 , CS_2); такой же конфигурацией обладают некоторые молекулы с неодинаковыми межъядерными расстояниями (в частности, HCN). Ко второму типу принадлежат многие соединения p -элементов VI группы (SO_2 , H_2O и т. д.).

В ряду сходных молекул $\angle B A B$ закономерно изменяется. Примером может служить ряд H_2O ($104^\circ 28'$) — H_2S (92°) — H_2Se (91°) — H_2Te ($89^\circ 30'$).

Четырехатомная молекула AB_3 может иметь или плоскую, или пирамидальную форму (рис. 43). Первый тип молекулы характерен для некоторых соединений элементов III группы (BCl_3 , $AlBr_3$); плоскую конфигурацию имеют и некоторые ионы (NO_3^- , CO_3^{2-}). Примером Т-образной молекулы служит ClF_3 .

Чаще встречается неплоское расположение атомов в молекулах. Пирамидальной формой обладают NH_3 , PCl_3 и другие соединения p -элементов V группы. Здесь также наблюдается закономерное изме-

* Этим способом удалось определить значения d более чем для 100 различных связей, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

нение углов, например в рядах NH_3 ($107^\circ 20'$) — PH_3 ($93^\circ 20'$) — AsH_3 ($91^\circ 50'$) — SbH_3 ($91^\circ 20'$); PCl_3 (101°) — AsCl_3 (97°) — SbCl_3 (96°) — BiCl_3 (94°) и PF_3 (104°) — PCl_3 (101°) — PI_3 (98°).

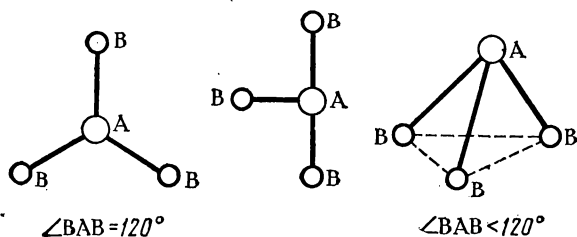


Рис. 43. Варианты структуры молекулы AB_3

В четырехатомных молекулах валентные углы могут принимать и другие значения. Укажем в качестве примеров на ацетилен и перекись водорода (рис. 44).

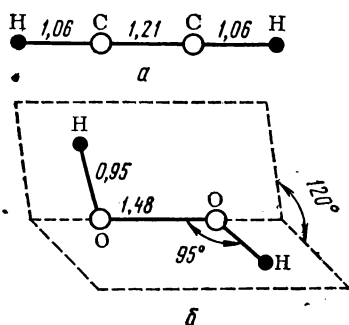


Рис. 44. Строение молекул:
а — ацетилена; б — перекиси водорода (над связями указаны межатомные расстояния)

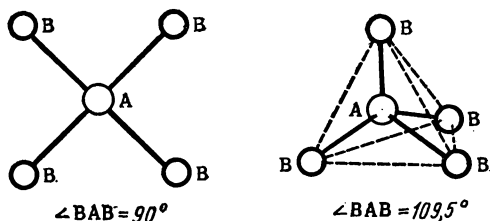


Рис. 45. Варианты строения молекулы AB_4

Молекулы AB_4 могут иметь формы, изображенные на рис. 45. Первый тип встречается сравнительно редко. Примером квадратной плоской частицы может служить ион $(\text{PdCl}_4)^{2-}$. Более распространено тетраэдрическое расположение атомов. Оно типично для углерода (см. стр. 108) и его аналогов по IV группе. Тетраэдрическую структуру имеет и ион $(\text{SO}_4)^{2-}$.

Очень простой способ предсказания валентных углов был разработан Гиллеспи. В его основе лежит модель отталкивания локализованных электронных пар.

Предполагается, что каждая пара электронов, окружающих данный атом, обозначаемая в вьюнсовских формулах двумя точками, образует электронное облако, причем вследствие отталкивания об-

лака располагаются так, чтобы быть возможно дальше друг от друга. В первом приближении можно считать отталкивание всех облаков одинаковым, тогда в зависимости от их числа они будут располагаться, как указано ниже.

Число и расположение электронных облаков

2	линейное
3	треугольник
4	тетраэдр
5	тригональная бипирамида
6	октаэдр
7	семивершинник — октаэдр с дополнительным выступом

Выражения «тетраэдр» и т. п. указывают фигуру, к вершине которой направлены оси симметрии электронных облаков, если атом помещен в центре фигуры. Расположение атомов будет иметь иную конфигурацию, если в молекуле имеются электронные пары, не образующие связь, — *неподеленные пары*. Так, при тетраэдрическом расположении четырех электронных пар вокруг атома азота в молекуле аммиака

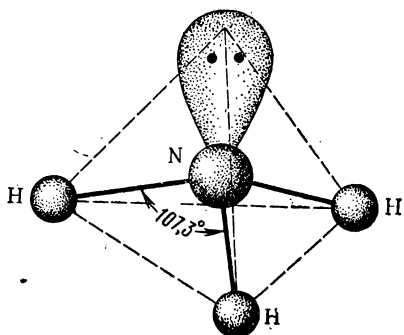


Рис. 46. Объяснение конфигурации молекулы NH_3

эта молекула имеет пирамидальное строение, так как одна вершина в тетраэдре занята не атомом, а неподеленной парой (рис.46).

Описанная простая модель может быть уточнена тремя дополнениями.

1. Электронное облако двойной связи занимает большее пространство, чем облако одинарной связи.

2. Облако неподеленной пары занимает большее пространство, чем облако связующей пары (так как последнее в значительной степени сосредоточено между атомами).

3. Чем более электроотрицателен атом-партнер центрального атома, тем меньшее пространство вблизи последнего требуется для электронной пары (так как она оттянута к атому-соседу).

Эти уточнения хорошо объясняют наблюдающиеся небольшие отклонения от простой модели.

Изложенный метод весьма полезен для объяснения и предсказания строения различных молекул. Некоторые примеры его применения приведены на рис. 47. Рекомендуется проверить на каждой приведенной конфигурации применимость простой модели и ее уточнений.

В алифатических органических соединениях длина связей $\text{C}-\text{C}$ равна $\sim 1,54 \text{ \AA}$, а валентные углы между связями $\text{C}-\text{C}$ составляют $109,5^\circ$; углеводороды ряда метана имеют структуру зигзагообразной

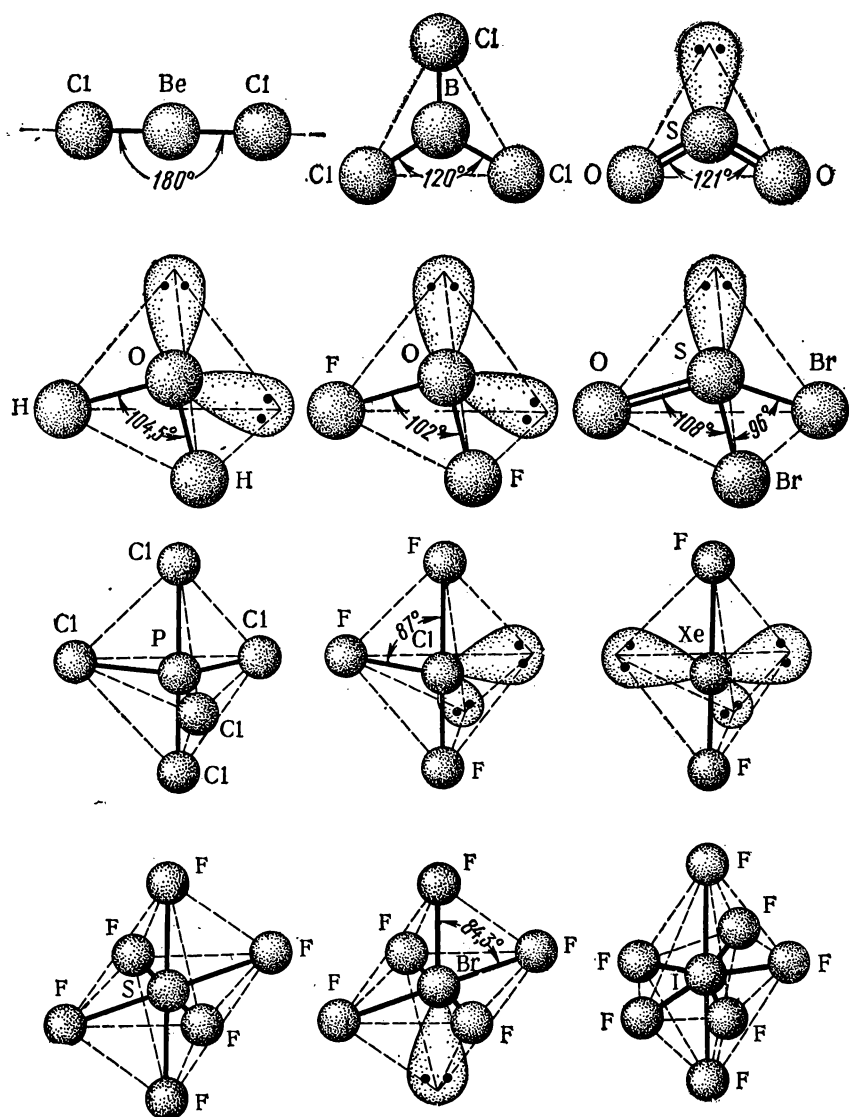


Рис. 47. Объяснение конфигурации различных молекул с помощью модели отталкивания электронных пар

цепочки. В качестве примера на рис. 48 изображено строение молекулы нормального пентана.

В насыщенных циклических углеводородах длина связей С—С (и С—Н) та же, но валентные углы искажены. Это искажение углов приводит к напряжению цикла. Молекула циклопентана уже имеет

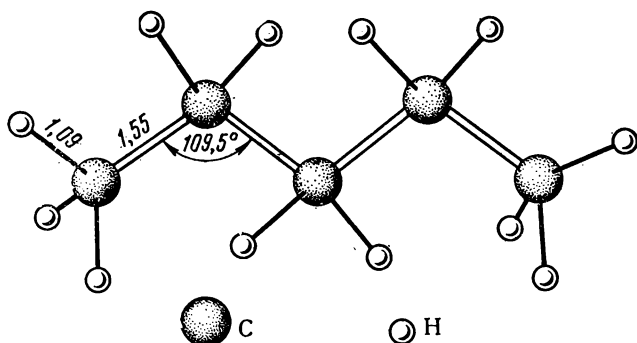


Рис. 48. Строение молекулы нормального пентана

тетраэдрические углы; четыре атома в ней расположены в одной плоскости, а пятый лежит примерно на $0,5 \text{ \AA}$ выше (рис. 49).

Молекула циклогексана также имеет неплоскую структуру с тетраэдрическими валентными углами. Здесь может быть два варианта — «кресло» и «ванна» (рис. 50); первая структура считается более вероятной. Исследования показали, что молекулы циклогексана в обычных условиях действительно имеют форму «кресла».

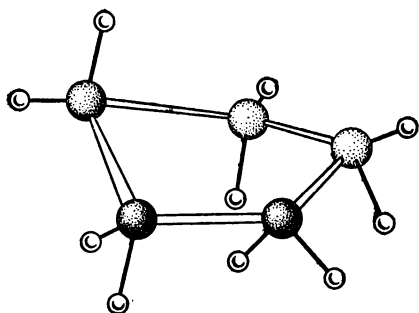


Рис. 49. Строение молекулы циклопентана

На примере перечисленных выше соединений углерода мы убеждаемся в том, что для одного и того же элемента валентные углы в различных соединениях могут быть неодинаковыми. Для определения значений валентных углов помимо методов электронографического (см. стр. 123—129),

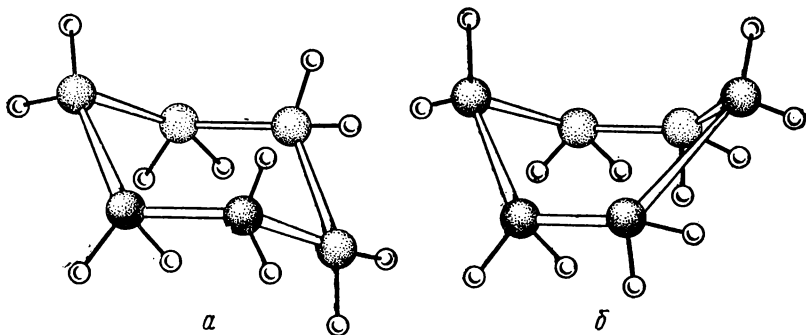
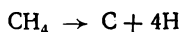


Рис. 50. Варианты структуры молекулы циклогексана:
а — «кресло», б — «ванна»

рентгенографического (см. стр. 250—252) и спектрального (см. стр. 129—132) пользуются также измерением дипольных моментов (см. стр. 136—141).

3. Прочность связи. Мерой прочности химической связи может служить как количество энергии, затрачиваемой на ее разрыв, так и величина, которая при суммировании по всем связям дает энергию образования молекулы из атомов («средняя энергия связи»). *Энергия разрыва связи* (энергия диссоциации связи) всегда положительна; *энергия образования связи* по величине та же, но имеет отрицательный знак.

Для двухатомных молекул энергия связи равна по величине энергии диссоциации. Для многоатомных молекул с одним типом связи, например для молекул AB_n , средняя энергия связи равна $1/n$ -й части полной энергии образования соединения из атомов. Так, энергия, поглощаемая в процессе



равна 397 ккал/моль. Но в молекуле метана все четыре связи C—H равноценны; поэтому средняя энергия этой связи

$$E_{C-H} = 397/4 = 99 \text{ ккал/моль.}$$

Этот расчет определил и масштаб значения E ; для водорода 104, для кислорода 118 ккал/моль. Отнеся каждое из значений E к одной молекуле, мы получили бы величину порядка $\sim 10^{-19}$ ккал.

Но допустим теперь, что осуществляется процесс последовательного отрыва атомов В от молекулы AB_n . При такой диссоциации молекулы происходит изменение ядерной и электронной конфигурации системы и, как следствие, изменение энергии взаимодействия атомов, входящих в молекулу. Так, если в CH_4 углы H—C—H равны $109,5^\circ$, то в CH_3 они составляют примерно 120° — тетраэдрическая группа CH_3 в метане превращается в почти плоский метильный радикал.

Вот почему энергия последовательного отрыва каждого из атомов В в молекуле AB_n неодинакова. При этом возможны различные случаи. Если разрыв одной связи требует некоторого ослабления другой, тогда энергия последовательного отрыва уменьшается. Примером служит молекула H_2O . Отрыв первого атома водорода требует 118 ккал/моль, второго — 102 ккал/моль (последняя величина характеризует прочность радикала OH). Если разрыв одной связи сопряжен с упрочением другой, то последовательность будет обратной. Так, отрыв атомов хлора от молекулы хлорида алюминия $AlCl_3$ сопряжен с затратой 91, 95 и 119 ккал/моль. Возможны и более сложные случаи. Так, последовательный отрыв атомов водорода от метана связан с затратой энергии, равной соответственно 102, 88, 124 и 80 ккал/моль. Однако для любого вещества средняя арифметическая величина совпадает со средней энергией связи. Так, для CH_4 имеем

$$E_{C-H} = (102 + 88 + 124 + 80)/4 = 99 \text{ ккал/моль.}$$

Энергия отрыва атомов известна для немногих молекул, поэтому подобный расчет осуществим в единичных случаях.

Если в молекуле содержится более двух различных атомов, понятие о средней энергии связи не совпадает с понятием об энергии диссоциации связи. Если в молекуле представлены различные типы связи, то каждому из них в первом приближении можно приписать определенное значение E . Это позволяет вычислить энергию образования молекулы из атомов. Так, энергия образования молекулы пентана из атомов углерода и водорода определяется из уравнения*

$$E_{C_5H_{12}} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H}$$

Таблица 11

Длины и энергии разрыва химических связей

Связь	Соединения	Длина связи, Å	E , ккал/моль
C—H	Насыщенные углеводороды	1,095	98,7
C—F	CH ₃ F	1,381	116,3
C—Cl	CCl ₄ , CHCl ₃	1,767	75,8
C—Br	Бромзамещенные предельных углеводородов	1,94	63,3
C—I	Иодзамещенные предельных углеводородов	2,14	47,2
C—C	Насыщенные углеводороды	1,54	79,3
C≡C	Бензол	1,40	116,4
C=C	Этилен и его производные	1,34	140,5
C≡C	Ацетиленовые углеводороды	1,20	196,7
C=O	CO ₂	1,160	191,1
O—H	H ₂ O	0,958	110,1
O—H	Спирты	0,96	104,7
O—O	H ₂ O ₂	1,48	33,3
S—H	H ₂ S	1,346	86,8
S=O	SO ₂	1,432	125,9
N—H	NH ₃ , амины	1,008	92,0
N≡O	NO	1,151	149,4
As—H	AsH ₃	1,519	47,5

В табл. 11 приведены энергии некоторых связей. Рассматривая эти величины, мы убеждаемся в закономерном их изменении в периодической системе элементов. Так, уменьшение энергии связи в ряду C—X (X = F, Cl, Br, I) обусловлено ослаблением связей с ростом межъядерного расстояния углерод — галоген. Большая прочность связи C—F является одной из причин химической инертности фторпроизводных углеводородов, в частности перфторалканов C_nF_{2n+2}. Уси-

* Конечно, такой путь дает лишь ориентировочные результаты. Он приводит (вопреки опытным данным) к одинаковым атомным энергиям образования всех изомеров данного соединения.

ление связи в ряду свидетельствует о возрастании ее прочности и, как следствие, о сокращении межатомных расстояний (см. стр. 114). При переходе от одинарной связи к двойной и тройной (между одними и теми же атомами) энергия связи возрастает, однако связь укрепляется непропорционально увеличению ее кратности.

Закономерное изменение E в одноптипных связях позволяет воспользоваться для их оценки методами сравнительного расчета. Так, можно сравнивать значения средних энергий связи в двух рядах одноптипных соединений (например, в рядах Э_2 и НЭ , где $\text{Э} = \text{Cl}, \text{Br},$

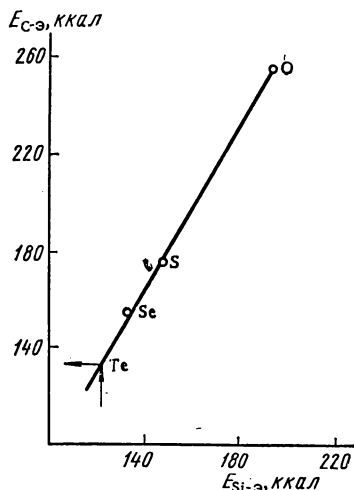


Рис. 51. Взаимосвязь энергий связи соединений кремния и углерода

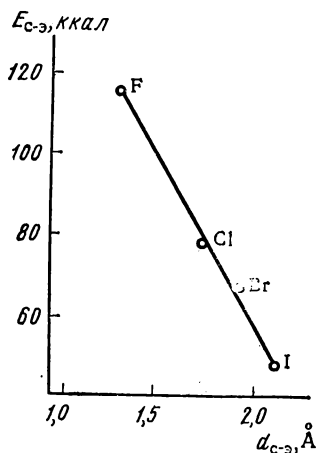


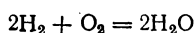
Рис. 52. Взаимосвязь энергий и длин связи в молекулах галогенидов углерода

1). Пример такого рода сопоставления приведен на рис. 51, где сравниваются значения средних энергий связей элементов главной подгруппы шестой группы с углеродом и кремнием (графической экстраполяцией можно оценить неизвестное значение $E_{\text{C-Te}} \approx 132$ ккал/моль).

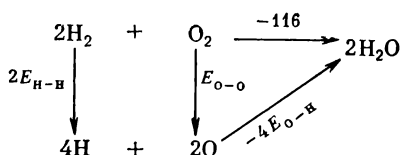
Теперь рассмотрим пример сопоставления значения E со значениями другого свойства в одном ряду веществ. Мы уже видели, что энергия связи уменьшается с возрастанием длины связи. Допустим, что в первом приближении это уменьшение для связи данного элемента с рядом аналогов линейное (например, для связи C-Э , где $\text{Э} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Справедливость такого предположения иллюстрируется на рис. 52. К этому примеру можно было бы присоединить сравнение межатомных расстояний и энергий связи углерод — углерод в зависимости от кратности связи и др.

Значения E для органических соединений более достоверны, чем для неорганических, так как первые характеризуются очень большим разнообразием изученных молекул при незначительном числе различных связей; вторые, наоборот, представлены весьма большим чис-

лом разнообразных связей при сравнительно скудном экспериментальном материале. Не останавливаясь на методах определения энергий связи (путем измерения энергетических эффектов различных процессов, анализа спектров и др.), укажем на следующее: зная энергию данного процесса и энергию всех связей, кроме данной, можно вычислить последнюю. Так, при сгорании водорода по реакции



выделяется 115,6 ккал. Представим себе, что процесс протекает так: рвутся связи Н—Н и О—О, а образовавшиеся атомы соединяются в молекулы H_2O , каждая из которых содержит две связи О—Н:



Тогда из закона сохранения энергии следует, что

$$2E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} - 4E_{\text{O-H}} = -115,6,$$

откуда, зная значение энергии для любых двух связей, находим E для третьей связи. Так,

$$E_{\text{O-H}} = (2E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} + 115,6)/4.$$

Подставляя в это уравнение значение $E_{\text{H-H}} = 103,3$ и $E_{\text{O-O}} = 118,0$ ккал/моль, находим $E_{\text{O-H}} = 110,1$ ккал/моль.

Энергия образования соединения из атомов равна по величине и противоположна по знаку сумме энергий связи. При этом подразумевается, что как исходная молекула, так и продукты ее диссоциации находятся при абсолютном нуле и обладают свойствами идеального газа (см. стр. 239), причем продукты диссоциации находятся в основном состоянии. Однако химик часто встречается с реакциями при высоких температурах и давлениях и с реакциями между соответствующим образом возбужденными атомами. Если изменение температуры и давления мало влияет на энергию связи (поэтому все приведенные выше значения $E_{\text{св}}$ взяты при $P = 1$ атм и $t = 25^\circ\text{C}$)*, то переход в возбужденное состояние сопровождается большим энергетическим эффектом.

* Различие в значениях $E_{\text{св}}$ при $T = 0$ и $T = 298$ К, как правило, не превышает 1 ккал/моль.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Как указывалось выше, теория химического строения А. М. Бутлерова установила, что каждая органическая молекула имеет строго определенную структуру, и указала химические методы, с помощью которых можно установить строение молекул. Химические методы исследования структуры были разработаны также для определения строения комплексных соединений — одного из важных классов неорганических веществ (см. стр. 215—216). С помощью химических методов было определено строение огромного количества веществ;

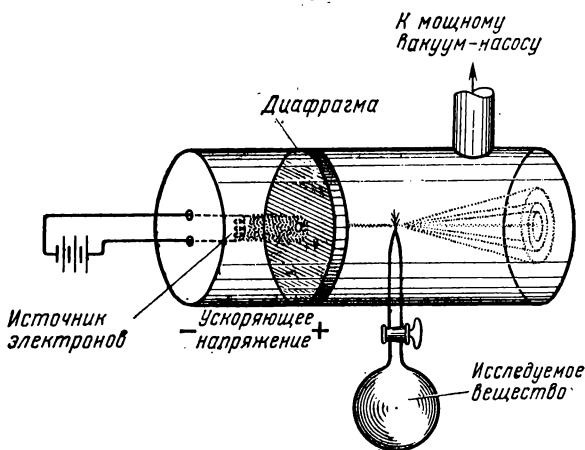


Рис. 53. Схема устройства электронографа

эти данные наряду с результатами изучения свойств соединений и закономерностями их изменения, обнаруженными в связи с открытием и разработкой периодического закона, явились основой, определившей пути развития химической науки.

Химические методы исследования строения молекул широко используются и в настоящее время, однако наряду с ними применяется ряд физических методов структурного исследования, которые дают возможность изучить особенности строения молекул, не определяемые химическими способами (точные значения расстояний между атомами и углов между связями, распределение электрических зарядов в молекуле и др.).

Одним из широко используемых методов изучения структуры является *электронография*.

1. Электронография. В методе электронографии используется явление дифракции электронов на молекулах. Электроны, как и все другие микрочастицы, обладают волновыми свойствами. Поэтому

при встрече пучка электронов, характеризующихся длиной волны де Бройля λ , с препятствием, имеющим размеры того же порядка, что и λ , возникает дифракционная картина, соответствующая этой длине волны.

Изучение дифракции электронов производится в установке, называемой электронографом; схема, показывающая принцип действия этого прибора, представлена на рис. 53.

Источником электронов в электронографах обычно служит раскаленная металлическая нить: при сильном нагревании металлы начинают испускать электроны. Вылетающие из нити электроны ускоряют разностью потенциалов, которая при исследовании структуры молекул составляет несколько десятков тысяч вольт (обычно 30—60 тыс. В); в результате получают электроны, обладающие большой скоростью, — *быстрые электроны*. Величина λ для электронов, ускоренных разностью потенциалов V , может быть подсчитана подстановкой в уравнение де Бройля (I.40) значения скорости электронов v , вычисленной из соотношения

$$eV = m_e v^2 / 2, \quad (\text{III.1})$$

где e и m_e — соответственно заряд и масса электрона. Так, для $V = 10\,000$ В получается $\lambda = 0,12$ Å.

При помощи диафрагмы из потока ускоренных электронов выделяют узкий пучок (толщина применяемого в электронографах пучка составляет обычно около 0,1 мм). Для изучения структуры в пучок электронов вводится некоторое количество молекул исследуемого вещества. Если вещество является газом или легкокипящей жидкостью, то его помещают в стеклянный баллон с отводной трубкой (рис. 53), заканчивающейся узким соплом. Поворот крана дает в течение короткого времени (порядка 0,1 с) струю исследуемого газа. Если вещество имеет высокую точку кипения, в электронографе монтируется небольшая электрическая печь, нагревающая исследуемое вещество до той температуры, при которой оно превращается в пар. При прохождении пучка электронов через струю исследуемого вещества происходит дифракция электронов, которая регистрируется на фотографической пластинке, помещаемой на некотором расстоянии (обычно 10—25 см) от струи.

При изучении дифракции электронов в приборе нужно поддерживать весьма высокий вакуум; поэтому установка соединена с вакуумнасосом большой производительности, непрерывно откачивающим вводимый в электронограф газ. Высокий вакуум необходим ввиду того, что электроны очень сильно тормозятся веществом. Это же обстоятельство делает необходимым использование быстрых электронов при изучении строения молекул. Медленные электроны с энергией порядка 100 эВ будут полностью заторможены, если встретят на своем пути всего лишь 5—6 молекул вещества.

Получаемая на фотопластинке дифракционная картина, называемая *электронограммой*, состоит из центрального пятна, обозначенного электронами, не претерпевшими отклонения, и из колец различной интенсивности, обусловленных попаданием на фотопластинку элект-

ронов, рассеянных под различными углами θ к первоначальному направлению пучка. Изменение интенсивности почернения на электронограмме в зависимости от угла θ является строго определенным и зависит от строения молекул исследуемого вещества. На рис. 54 в качестве примера показаны электронограммы для CCl_4 и CS_2 . Расшифровка электронограммы дает возможность определить структуру молекулы.

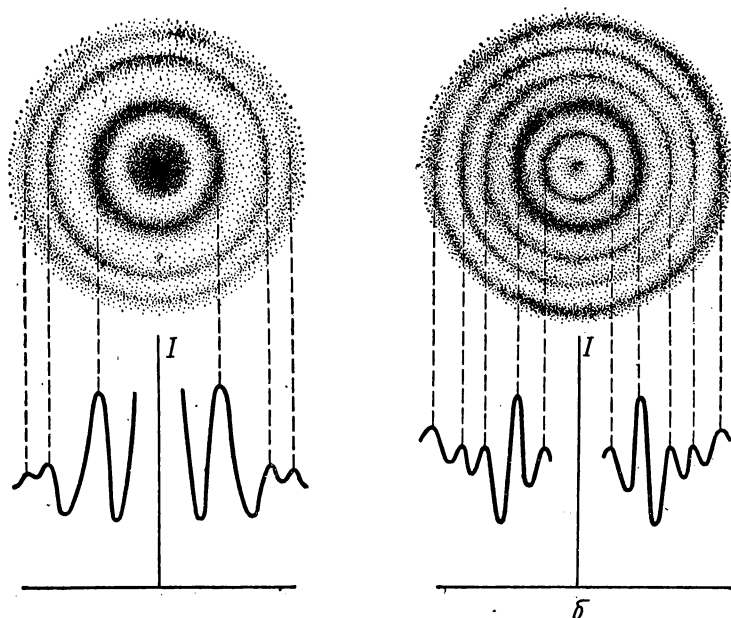


Рис. 54. Электронограммы:
а — CCl_4 , б — CS_2

Для расшифровки электронограммы используется соотношение, определяющее интенсивность I потока электронов, рассеянных молекулами под углом θ к первоначальному направлению электронного луча: оно имеет вид*

$$I \sim \sum_l^N \sum_m^N Z_l Z_m (\sin sr / sr). \quad (\text{III.2})$$

В выражении (III.2)

$$s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2), \quad (\text{III.3})$$

а r — межъядерное расстояние; знак \sim обозначает пропорциональность.

* Вывод соотношения (III.2) дан в приложении 5.

При вычислениях с помощью уравнения (III.2) производится суммирование величин $Z_l Z_m (\sin sr)/sr$ для каждого из атомов, входящих в молекулу. Под Z_l подразумевается заряд ядра рассматриваемого атома, под Z_m — заряд ядра соседнего с ним атома, а под r — расстояние между данным атомом и соседним. Первым соседом рассматриваемого атома считается он сам, в этом случае $Z_l = Z_m$, $r = 0$, а $(\sin sr)/sr = 1$; таким образом, данный член суммы равняется просто Z^2 . Рассмотрим использование соотношения (III.2) на нескольких примерах. Для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов (например, Cl_2 , Br_2 , N_2 и т. п.) с зарядом ядра Z , соотношение (III.2) приобретает вид

$$I \sim Z^2 + Z^2 \frac{\sin sr}{sr} \sim Z^2 \left(1 + \frac{\sin sr}{sr} \right). \quad (\text{III.4})$$

В полученном выражении содержится член $(\sin sr)/sr$, в который входит межъядерное расстояние r ; из (III.3) видно, что s имеет размерность см^{-1} , поэтому sr является безразмерной величиной. На рис. 55 представлен график функции

$$y = (\sin x)/x. \quad (\text{III.5})$$

Эта функция является периодической и имеет максимумы и минимумы, которые с ростом x становятся все менее заметными. Первые четыре максимума соответствуют значениям x , равным 7,73; 14,06; 20,46 и 26,66. Очевидно, что умножение функции $(\sin x)/x$ на постоянную величину изменит только амплитуду колебаний и не повлияет на положение максимумов. Не изменит их положения также и прибавление к данной функции какой-либо постоянной величины; это приведет лишь к поднятию всей кривой над осью x . Таким образом, интенсивность рассеяния электронов двухатомными молекулами, описываемая соотношением (III.4), является периодической функцией величины sr ; эта функция имеет максимумы, отвечающие значениям sr , равным 7,73; 14,06; 20,46; 26,66 и т. д. Из рис. 55 видно, что наиболее резким является первый максимум.

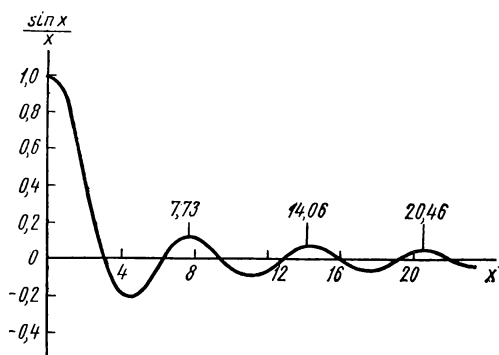


Рис. 55. График функции $y = (\sin x)/x$

Для расшифровки электронограммы двухатомной молекулы нужно найти величину углов θ , для которых интенсивность потока рассеянных электронов является максимальной. Эти углы можно определить, измерив радиусы колец на электронограмме; отсюда, зная расстояние от источника молекул до фотопластики, легко вычислить искомым

угол. Подстановка величин θ в соотношение (III.3) позволяет вычислить значения s , соответствующие максимумам интенсивности. С другой стороны, как было указано выше, известны значения произведения sr , при которых интенсивность рассеянных электронов имеет максимальное значение. Отсюда может быть определена величина межъядерного расстояния r .

Так, определенные экспериментальные значения s для первых трех максимумов на электронограмме хлора равны 3,87; 6,93 и 10,29 \AA^{-1} ; вычисление r приводит к следующим результатам:

$$r = 7,73/3,87 = 2,00\text{\AA}, \quad r = 14,06/6,93 = 2,03\text{\AA}; \quad r = 20,46/10,29 = 1,99\text{\AA}.$$

Таким образом, межъядерное расстояние в молекуле хлора может быть принято равным $r = 2,01 \pm 0,02 \text{\AA}$.

Для нахождения межъядерного расстояния в двухатомных молекулах можно ограничиться измерением величины s , соответствующей первому максимуму интенсивности на электронограмме; как уже указывалось, этот максимум наиболее резко выражен, поэтому определение здесь может быть осуществлено с большей точностью, чем для последующих максимумов.

Для расшифровки электронограмм более сложных молекул используют *метод проб и ошибок*. Этот метод состоит в том, что исследуемой молекуле приписывают определенное строение. С помощью соотношения (III.2) рассчитывают зависимость интенсивности почернения на электронограмме от величины s и затем сравнивают эту зависимость с экспериментальной. В случае совпадения максимумов теоретической и экспериментальной кривых можно считать, что молекула имеет ту структуру, которая была предположена. Если совпадения нет, то нужно испытывать другие варианты структуры до тех пор, пока не будет достигнуто соответствие рассчитанной и экспериментальной кривых.

В качестве примера рассмотрим расчет кривых интенсивности рассеяния электронов для четыреххлористого углерода CCl_4 и бензола C_6H_6 . Предположим в соответствии с данными органической химии, что молекула CCl_4 имеет тетраэдрическое строение. Из рассмотрения модели, изображенной на рис. 56, следует, что если расстояние $\text{C}-\text{Cl}$ обозначить R , то расстояние $\text{Cl}-\text{Cl}$ будет равно $2\sqrt{2/3} R = 1,63R$. Составим функцию интенсивности рассеяния электронов для данной модели. Рассмотрим сначала атом углерода. Первым соседом этого атома является он сам, это дает член Z_{C}^2 ; другие соседи атома C — атомы Cl , которые находятся на расстоянии R ; этих атомов четыре. Таким образом в сумме появляется слагаемое

$$4Z_{\text{C}} Z_{\text{Cl}} (\sin sR)/sR.$$

Теперь рассмотрим атомы хлора. Каждый атом хлора (а их четыре) имеет соседями самого себя, один атом углерода на расстоянии R и три атома хлора на расстоянии $1,63 R$; отсюда в сумме появляются слагаемые

$$4Z_{\text{Cl}}^2 + 4Z_{\text{C}} Z_{\text{Cl}} \frac{\sin sR}{sR} + 4 \cdot 3Z_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin 1,63sR}{1,63sR}.$$

Складывая все члены, получим

$$I \sim Z_{\text{C}}^2 + 4Z_{\text{Cl}}^2 + 8Z_{\text{C}} Z_{\text{Cl}} \frac{\sin sR}{sR} + 12Z_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin 1,63sR}{1,63sR}.$$

Если принять $R = 1,75 \text{ \AA}$, то получается кривая интенсивности, все максимумы которой совпадают с экспериментальными. Таким образом метод электронографии показывает, что молекула CCl_4 имеет тетраэдрическое строение и расстояния C—Cl и Cl—Cl равны соответственно 1,75 и $1,63 \cdot 1,75 = 2,85 \text{ \AA}$.

При расчете кривой интенсивности для бензола нужно иметь в виду, что методом электронографии трудно установить положение атомов водорода в молекуле. Это обусловлено тем, что заряд ядра атома водорода — протона, равный единице, очень мал по сравнению с зарядами ядер других атомов. Отсюда рассеяние электронов на протонах незначительно и мало сказывается на кривых интенсивности. Поэтому при расчете электронограммы для бензола в первом приближении можно учитывать только строение углеродного «скелета».

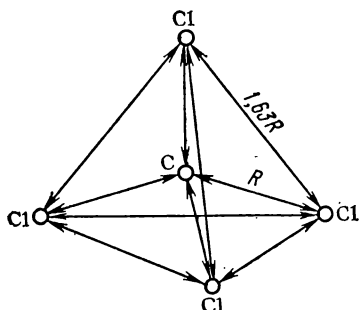


Рис. 56. Схема для расчета электронограммы CCl_4

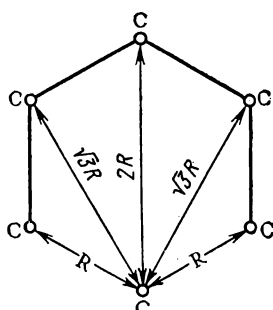


Рис. 57. Схема для расчета электронограммы C_6H_6

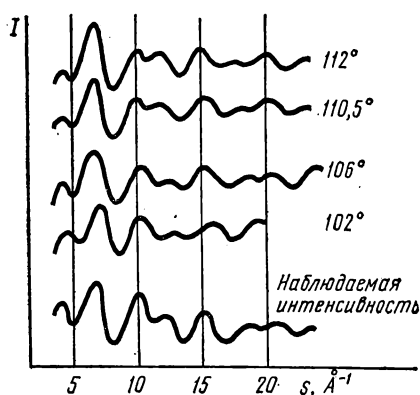


Рис. 58. Наблюдаемая и рассчитанные кривые интенсивности рассеянных электронов для CHF_3

Предположим, что шесть углеродных атомов C_6H_6 лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник с расстоянием между соседними атомами, равным R . Тогда, как видно из рис. 57, каждый атом углерода имеет кроме самого себя пять соседей, два из которых находятся на расстоянии R , два других — на расстоянии $\sqrt{3}R = 1,74R$ и один на расстоянии $2R$. Отсюда для интенсивности рассеяния получаем выражение

$$I \sim 6Z_G^2 + 12Z_G^2 \frac{\sin sR}{sR} + 12Z_G^2 \frac{\sin 1,74sR}{1,74sR} + 6Z_G^2 \frac{\sin 2sR}{2sR}.$$

Если принять $R = 1,40 \text{ \AA}$, то положения всех максимумов на теоретической и экспериментальной кривых совпадают.

Таким образом метод электронографии подтверждает предположение о циклическом строении бензола и позволяет определить размеры бензольного кольца. Чрезвычайно большое значение имеет тот факт, что, как показывает электронографическое исследование, все связи в бензольном кольце имеют одинаковую длину. Объяснение этого факта современной теорией химической связи см. на стр. 173—175.

На рис. 58 приведены наблюдаемая и рассчитанные кривые интенсивности рассеяния электронов для CHF_3 . Расчет сделан для различных значений углов между связями F—C—F . Из сопоставления кривых можно сделать вывод, что значение данного угла в молекуле CHF_3 лежит между 106 и $110,5^\circ$.

Недостатком метода проб и ошибок является необходимость заранее задаваться той или иной моделью молекулы. Для сложных молекул, где возможно много вариантов структуры, становится трудным отыскать тот, который отвечает истинному строению молекулы. Существуют и другие методы расшифровки электронограмм, не содержащие такой неопределенности, но их изложение не может быть приведено в этой книге. Однако большое число данных, имеющих принципиальное значение для химической науки, было получено в результате расшифровки электронограмм методом проб и ошибок.

В табл. 12 приведены некоторые результаты электронографического исследования структуры молекул.

Таблица 12

Результаты электронографического определения структуры некоторых молекул

Молекула	Расстояние между атомами, Å	Форма молекулы
Br_2	Br—Br 2,28	Гантель
Cl_2	Cl—Cl 2,01	»
CO_2	C—O 1,13	Линейная
CS_2	C—S 1,54	»
SO_2	S—O 1,43	Изогнутая, угол O—S—O равен $120 \pm 5^\circ$
CCl_4	C—Cl 1,75	Тетраэдр
PCl_3	P—Cl 2,00	Пирамида, угол Cl—P—Cl равен $101 \pm 2^\circ$
C_6H_6	C—C 1,40	Плоское кольцо
C_6H_{12}	C—C 1,52	Кольцо с зигзагообразным расположением атомов
C_2H_6	C—C 1,55	
C_2H_4	C=C 1,34	
C_2H_2	$\text{C}\equiv\text{C}$ 1,22	
BF_3	B—F 1,30	Плоская, угол F—B—F равен 120°
SiF_4	Si—F 1,54	Тетраэдр
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	N—C 1,47	Пирамида, угол C—N—C равен 108°
P_4	P—P 2,21	Тетраэдр
$(\text{HF})_n$	F—F 2,25	Зигзагообразная цепь
<i>цис</i> - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	Cl—Cl 3,22	
<i>транс</i> - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	Cl—Cl 4,27	

Метод электронографии не всегда может быть использован для установления структуры молекул. Как уже указывалось, он с трудом определяет положение атомов водорода. Применение электронографии встречает большие затруднения в случае сложных молекул, содержащих много различных групп атомов.

2. Молекулярные спектры. При рассмотрении атомных спектров (см. стр. 50) было установлено, что спектральные линии возникают в результате переходов электронов в атоме с одних энергетических уровней на другие. Существование дискретных уровней энергии в атомах обусловлено квантовомеханическим характером движения электронов. В молекулах кроме движения электронов возможно также пере-

мещение ядер друг относительно друга — могут возникать колебания и вращение атомов вокруг центра масс. Эти движения тоже квантуются, однако ввиду значительно большей массы частиц энергетические уровни здесь лежат очень близко друг к другу; меньше всего различаются уровни вращения молекул.

Обычно изучают спектры поглощения молекул. Для этого через исследуемое вещество пропускают свет и при помощи спектрографа устанавливают, излучение каких длин волн поглощается. Поглощая квант излучения, молекула переходит из одного энергетического состояния в другое; поглощаются только те кванты, энергия которых равна энергии этих переходов; таким образом, спектр поглощения, так же как и эмиссионный спектр, позволяет судить об энергетических уровнях в молекуле.

В соответствии с изложенным выше различают три вида молекулярных спектров — спектры электронных переходов, колебательные (вибрационные) спектры и вращательные (ротационные) спектры. На рис. 159 (приложение 2) указаны энергии и длины волн излучения, соответствующие различным изменениям в состоянии молекул.

Наименьшую величину имеют энергии вращательных переходов в молекулах; им соответствует излучение, лежащее в дальней инфракрасной области. Вращательные спектры можно наблюдать «в чистом виде» без наложения на них изменений в других видах движения — колебательных и электронных переходов.

Энергия колебательных переходов приблизительно в 10 раз больше энергии вращательных переходов; соответствующее им излучение лежит в ближней инфракрасной области. Изменения в колебательном движении молекулы всегда сопровождаются изменениями во вращении, поэтому колебательный спектр в отличие от вращательного не может наблюдаться «в чистом виде»; эти спектры всегда накладываются друг на друга, образуя колебательно-вращательный спектр.

Переходам электронов в молекулах, так же как и в атомах, соответствуют энергии в несколько электрон-вольт; в этом случае излучение является видимым и ультрафиолетовым. Переходы электронов сопровождаются изменениями в колебательном и вращательном движении; все это отражается на спектре, который в этом случае показывает совокупность всех видов энергетических изменений в молекулах.

Изучение молекулярных спектров дает много важных сведений о молекулах, в том числе и об их структуре.

Исследование вращательных спектров позволяет определить момент инерции молекулы (физический смысл понятия «момент инерции» рассмотрен в приложении 6), зная который, можно сделать определенные заключения о структуре молекулы.

Получим уравнение, описывающее частоты линий вращательного спектра двухатомной молекулы, состоящей из атомов А и В. Для этого выразим энергию вращательного движения через момент импульса M и момент инерции I молекулы (см. приложение 6):

$$E_{\text{вр}} = M^2/2I. \quad (\text{III.6})$$

Для нахождения выражения, определяющего момент импульса M , необходимо решить уравнение Шредингера для частицы, равномерно вращающейся на постоянном расстоянии от центра; такую систему называют *жестким ротором*. Как указывалось [стр. 37, уравнение (I.65)], это решение дает

$$M = \hbar \sqrt{J(J+1)}. \quad (\text{III.7})$$

Здесь квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, ..., обозначено, как принято в молекулярной спектроскопии, буквой J . Подставляя (III.7) в (III.6), имеем

$$E_{\text{вр}} = (\hbar^2/2I) J(J+1). \quad (\text{III.8})$$

Уравнение (III.8) определяет уровни энергии вращающейся молекулы.

Найдем разность энергий $\Delta E_{\text{вр}}$ двух уровней, для которых J отличается на единицу; пусть для одного уровня это квантовое число будет J , а для другого $J+1$, тогда

$$\Delta E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{\hbar^2}{I} (J+1). \quad (\text{III.9})$$

Волновое число линии спектра, соответствующей переходу молекулы из одного состояния вращения в другое, определится соотношением $\bar{\nu} = 1/\lambda = \Delta E_{\text{вр}}/hc$, отсюда, учитывая (III.9), имеем

$$\bar{\nu} = (h/4\pi^2 Ic) (J+1). \quad (\text{III.10})$$

С помощью уравнения (III.10) по длинам волн линий вращательного спектра находят момент инерции, из величины которого может быть определено расстояние между ядрами атомов А и В (см. приложение 6). Соотношения, позволяющие определить из вращательных спектров межатомные расстояния, могут быть получены и для молекул, состоящих более чем из двух атомов.

При смещении атомов в молекуле относительно положения равновесия возникает возвращающая сила f . Допущение, что она пропорциональна смещению Δr , т.е. что

$$f = k\Delta r \quad (\text{III.11})$$

отвечает условию гармонического колебания. Коэффициент пропорциональности k называется *силовой постоянной*. Эта величина определяется на основании анализа колебательного спектра из уравнения

$$\Delta E_{\text{кол}} = \hbar \sqrt{k/m^*}, \quad (\text{III.12})$$

выражающего разность двух энергетических уровней для гармонического вибратора; m^* — приведенная масса (см. приложение 6). Значение k зависит от природы атомов и кратности связи. Так, если $k_{\text{Cl}_2} = 3,21 \cdot 10^5$ и $k_{\text{HCl}} = 4,74 \cdot 10^5$ (одинарная связь), то $k_{\text{O}_2} = 11,3 \cdot 10^5$ (двойная связь), $k_{\text{N}_2} = 22,4 \cdot 10^5$ (тройная связь) дин/см. В ряду аналогов $\text{HF}—\text{HCl}—\text{HBr}—\text{HI}$ она уменьшается с $8,65 \cdot 10^5$ (HF) до $2,89 \cdot 10^5$ дин/см (HI).

При больших Δr колебания становятся ангармоническими. Возвращающая сила с ростом межатомного расстояния прогрессивно уменьшается и уравнение (III.11) перестает быть справедливым.

Очевидно, если увеличить энергию воздействующего на молекулу излучения, то можно в конце концов вызвать распад молекулы — ее

диссоциацию. Дальнейшее увеличение сообщаемой энергии приведет лишь к возрастанию скорости поступательного движения образующихся при диссоциации атомов, которое не квантуется. Поэтому при определенной длине волны спектр станет непрерывным. Подобно тому как по коротковолновой границе атомного спектра можно вычислить энергию отрыва электрона от атома — энергию ионизации (см. стр. 52), так и коротковолновая граница электронного спектра молекулы дает энергию диссоциации молекулы; отсюда можно найти энергию связи.

В табл. 13 собраны данные о строении некоторых молекул и энергиях связи, полученные из изучения спектров. Как видно из приведенных в табл. 12 и 13 значений для Cl_2 , CO_2 и SO_2 , результаты электронографического и спектрального определения строения молекул хорошо согласуются. Точность спектрального определения r значительно выше, чем электронографического.

Таблица 13

Результаты спектрального исследования некоторых двух- и трехатомных молекул для веществ в газообразном состоянии

Молекула	$r, \text{\AA}$	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$
H_2	0,74116	4,4763
Li_2	2,6725	1,03
Na_2	3,0786	0,73
Cl_2	1,988	2,475
HF	0,9175	5,8
HCl	1,2744	4,430
KCl	2,6666	4,97
CsI	3,315	3,37

Молекула	Межъядерное расстояние, \AA		Валентный угол, град
	r_{1-2}	r_{2-3}	
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	1,160	1,160	180
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	0,958	0,958	104,5
$\text{O}=\text{S}=\text{O}$	1,432	1,432	122
O_3	1,278	1,278	117
$\text{O}=\text{C}=\text{S}$	1,160	1,560	180
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	1,059	1,157	180

Кроме электронографического и спектрального методов большое значение для установления структуры молекул имеет метод рентгеноструктурного анализа кристаллов (см. стр. 249—253). Следует отметить, что конфигурация молекулы в кристалле может заметно отличаться от конфигурации изолированной молекулы.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ — ИОННАЯ
И КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗИ

1. Электроотрицательность элементов. Представим себе, что во взаимодействие вступают атомы А и В и что химическая связь осуществляется за счет смещения электрона от одного атома к другому. Возникает вопрос, какой из этих атомов оттянет на свою оболочку электрон? Допустим, электрон переходит от А к В. Этот процесс связан с выделением энергии ($E_B - I_A$), где E_B — сродство к электрону атома В, I_A — энергия ионизации атома А. При обратном переходе будет выделяться энергия ($E_A - I_B$). Направление процесса определится максимальным выигрышем энергии, так как выделение энергии стабилизирует систему. Допустим, что фактический переход происходит от атома А к атому В. Это означает, что $(E_B - I_A) > (E_A - I_B)$ или $(I_B + E_B) > (I_A + E_A)$. Величина $\frac{1}{2} (I + E)$ получила название *электроотрицательности*. Обозначим ее через x . Следовательно,

$$x = (1/2) (I + E). \quad (\text{III.13})$$

Таким образом, электрон, переместится к атому того элемента, который имеет большую электроотрицательность. Электроотрицательность характеризует стремление данного атома к присоединению электронов при образовании химической связи. Приведенный способ вычисления электроотрицательности был предложен Малликеном (США). Недостаток этого метода состоит в том, что сродство к электрону известно лишь для немногих атомов.

На рис. 59 приведены значения электроотрицательности различных элементов по Полингу, который рекомендовал другой способ определения этих величин (см. стр. 211). Электроотрицательность фтора в системе Полинга условно принята равной 4. Не совсем обычная форма чертежа продиктована желанием придать графику облик периодической системы. Как и следовало ожидать, наибольшее значение x имеет фтор, наименьшее — цезий; водород занимает промежуточное положение, т. е. при взаимодействии с одними элементами (например, с F) он отдает электрон, при взаимодействии с другими (например, с Rb) — приобретает электрон.

Было предложено много (около 20) шкал электроотрицательности, в основу которых положены различные свойства веществ (межъядерные расстояния, энергии связей и т. д.). Они дают неодинаковые значения x , но важны их разности. Относительные же значения x близки. Качественное совпадение результатов в различных шкалах означает совпадение расположения элементов в ряду электроотрицательностей.

Более существенным является следующее соображение: пользуясь электроотрицательностью как величиной, характеризующей способность атома к притяжению валентных электронов, необходимо помнить, что элементу, строго говоря, нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Она зависит от того, в составе какого

конкретного соединения мы рассматриваем его атом, в окружении атомов каких элементов он находится. Так, свободный атом хлора и атом хлора в молекулах Cl_2 , NaCl , CCl_4 и PdCl_2 обладают неодинаковыми свойствами. Следовательно, строго говоря, надо иметь в виду не электроотрицательность элементов вообще, а электроотрицательность элемента, образующего конкретные химические связи в конкретном окружении, в конкретном валентном состоянии. Однако несмотря на это понятие электроотрицательности является полезным для объяснения многих свойств химических связей.

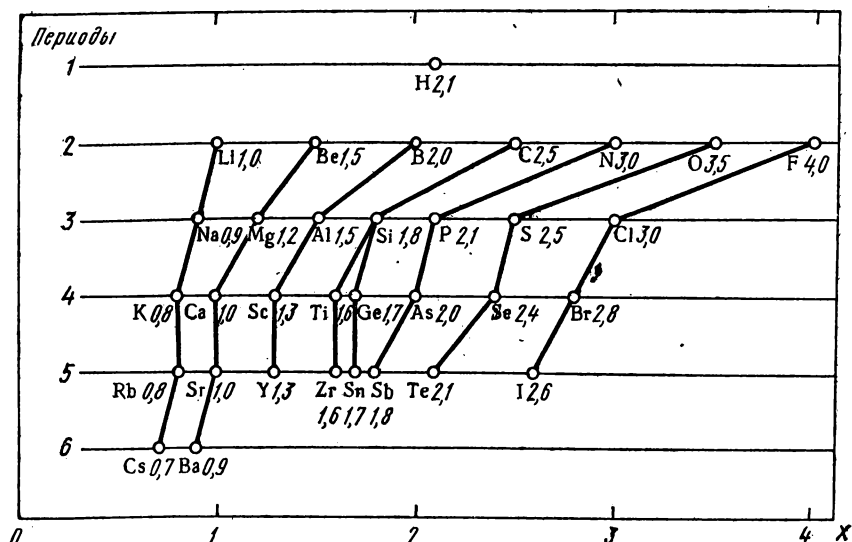


Рис. 59. Электроотрицательность элементов (по Полингу)

2. Ионная и ковалентная связи. Переход электрона при взаимодействии атомов А и В, резко отличающихся по электроотрицательности, превращает эти атомы в противоположно заряженные ионы:

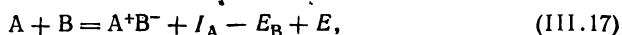


Здесь I_{A} и E_{B} — энергия ионизации атома А и сродство к электрону атома В. Возникающее между А и В электростатическое притяжение приводит к образованию молекулы:



(E — энергетический эффект). В результате ионы в молекуле оказываются на расстоянии, на котором притяжение уравнивает отталкивание (одноименно заряженных электронных оболочек ионов и ядер). Так возникает *ионная связь*, называемая также *гетерополяр-*

ной или электровалентной. Следовательно, ионная связь отвечает реакции



получаемой суммированием (III.14), (III.15) и (III.16).

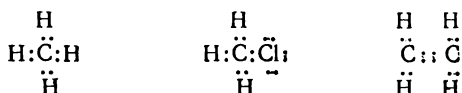
Превращение атомов главных подгрупп периодической системы в ионы сопровождается превращением их электронных оболочек в стабильные электронные оболочки соответствующих благородных газов. Так, при образовании КФ ион K^+ приобретает электронную конфигурацию Ar, а ион F^- — Ne. Изложенные взгляды были развиты Косселем в 1916 г. Как мы увидим ниже (см. стр. 212), полный переход электронов от одного атома к другому никогда не происходит — 100%-ной ионной связи не бывает.

Химическое взаимодействие не ограничено образованием ионной связи. Если, например, считать, что в ClF, как и в CsF, валентный электрон оттягивается к фтору, то расчет приводит к отрицательному значению энергии разрыва связи Cl—F. Это означает, что молекула ClF не может существовать — положение, находящееся в явном противоречии с опытом: хотя фтористый хлор — вещество очень реакционноспособное, однако оно устойчиво (экспериментальное значение энергии связи равно 2,6 эВ). Вывод очевиден — в этой молекуле связь не является ионной.

Рассмотрим теперь молекулу, состоящую из атомов, имеющих одинаковые электроотрицательности. Примером такой молекулы служит H_2 . В этом случае оба атома в борьбе за электрон равноправны. В 1916—1918 гг. Льюис и Лэнгмюр (США) высказали предположение, что химическая связь образуется за счет общей пары электронов, принадлежащей обоим атомам. Связь, образованную электронами, принадлежащими обоим атомам, называют *гомеополярной* или *ковалентной*. Если валентную черту заменить, следуя Льюису и Лэнгмюру, двумя точками, изображающими эту электронную пару, то вместо $H-H$ можно записать $H:N$. Пользуясь этой символикой для внешнего слоя (валентных электронов) многоэлектронных атомов, можем представить строение молекул хлора и азота следующим образом:



Распространяя эти обозначения на молекулы, состоящие из атомов различных элементов, получим



Число подобных примеров легко умножить, учитывая огромное число органических соединений, где ковалентная связь является типичной. Здесь, так же как и в случае ионной связи, налицо стремление к формированию электронных октетов (или дублетов).

Следует обратить внимание на то, что если исключить молекулы, состоящие из одинаковых атомов (а их сравнительно немного), то все остальные ковалентные молекулы характеризуются некоторым (большим или меньшим) смещением электронных пар к одному из атомов, так как они образованы атомами, отличающимися по электроотрицательности. Такая связь является *полярной ковалентной*. К молекулам с полярной связью относятся, например, молекулы CF_4 , CH_3Cl . Полярную ковалентную связь обозначают или сдвигом соответствующих пар точек, или стрелкой: $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$. Полярностью связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$ объясняются многие свойства воды, в частности электролитическая диссоциация растворенных в ней веществ.

В свете изложенного ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной связи, когда электронная пара (электронные пары) практически полностью смещена, т. е. становится составной частью электронной оболочки одного из атомов.

Количество ковалентных молекул A_2 ограничено числом видов атомов в периодической системе, а симметричных молекул A_n , где $n > 2$, немного; молекул же с чисто ионной связью практически нет (см. стр. 212). Поэтому в молекулах большинства известных нам соединений (а их сейчас насчитывается более трех миллионов) химическая связь является полярной ковалентной.

3. Дипольный момент и строение молекул. Представим себе, что мы нашли «центры тяжести» отрицательных и положительных частей молекулы. Тогда мы бы обнаружили, что все вещества можно разбить на две группы. В одну попали бы те из них, в молекулах которых оба центра тяжести совпадают. Эти молекулы называются *неполярными*. К ним относятся все ковалентные двухатомные молекулы вида A_2 , а также трех- и более атомные молекулы, имеющие высокосимметричное строение, например CO_2 , CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 и др. (см. стр. 129). Во вторую группу попадают все вещества, молекулы которых характеризуются электрической асимметрией, т. е. у которых центры тяжести зарядов в молекуле не совпадают. Эти молекулы называются *полярными*. К ним относятся соединения с ионным типом связи (например, CsF), любые вещества состава AB (так как их атомы имеют различную электроотрицательность) и многие более сложные молекулы.

Полярность молекулы характеризуется *дипольным моментом*

$$\mu = ql, \quad (\text{III.18})$$

где l — расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов, q — величина этих зарядов. Чем более полярны молекулы, чем значительно смещены валентные электронные пары к одному из атомов, тем больше μ . Наоборот, если электрическая асимметрия молекул незначительна, то μ невелик. Дипольные моменты определяют экспериментально, измеряя *диэлектрическую проницаемость* веществ при различных температурах.

Если вещество поместить во внешнее электрическое поле, создаваемое конденсатором, то емкость последнего возрастает в ϵ раз, т. е.

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r, \quad (\text{III.19})$$

где ϵ_0 и ϵ — емкость конденсатора в вакууме и с веществом; ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества.

Возрастание емкости (в результате уменьшения силы электрического поля) вызывается не только наличием постоянного дипольного момента μ , присущего молекулам данного вещества, но и их деформацией под действием поля. Иными словами, под влиянием электрического поля происходит не только ориентация молекул полярного вещества (по направлению поля), но и возникновение дополнительного — *наведенного (индуцированного) дипольного момента* $\mu_{\text{инд}}$ за счет смещения электронов (отчасти и ядер).

Для не очень сильных полей можно считать, что индуцированный дипольный момент пропорционален напряженности поля E :

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E. \quad (\text{III.20})$$

Коэффициент пропорциональности α называется *поляризуемостью* (или *деформационной поляризуемостью*); он тем больше, чем более поддается молекула деформации, т. е. чем менее жестки ее электронные оболочки (см. стр. 206). Наведенный дипольный момент исчезает, как только поле снимается: согласно (III.20) при $E = 0$ и $\mu_{\text{инд}} = 0$.

Можно показать, что для газов, а также для полярных веществ, растворенных в неполярных растворителях, между ϵ и μ существует связь, выражаемая уравнением

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\alpha + \frac{N_0 \mu^2}{3RT} \right), \quad (\text{III.21})$$

где M — молекулярный вес вещества; ρ — его плотность; N_0 — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура. Уравнение (III.21) называется *уравнением Ланжевена—Дебая*. Его вывод основывался на применении к ориентации электрических диполей разработанной ранее французским физиком Ланжевром теории аналогичного явления — ориентации магнитных диполей в магнитном поле.

Первое слагаемое (в скобках) в уравнении Ланжевена — Дебая отвечает деформационному эффекту, второе — ориентационному эффекту. Последний, очевидно, должен быть тем значительнее, чем полярнее молекула, т. е. чем больше μ , и чем ниже температура, так как нагревание, усиливая тепловое движение молекул, препятствует их ориентации*. В соответствии с уравнением (III.21) при низких температурах преобладает ориентационный эффект, при высоких — деформационный эффект.

Введем обозначения:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = y, \quad (\text{III.22})$$

$$(4\pi N_0 \alpha) / 3 = A, \quad (\text{III.23})$$

* α , а потому и $\mu_{\text{инд}}$ от температуры не зависят, так как разница между нормальным и возбужденным уровнями электронов в молекулах очень велика, т. е. для перестройки электронной оболочки необходима весьма значительная энергия; ей соответствует очень высокая температура.

$$(4\pi N_0^2 \mu^2)/9R = B, \quad (\text{III.24})$$

$$1/T = x. \quad (\text{III.25})$$

Тогда уравнение (III.21) можно записать так:

$$y = A + Bx. \quad (\text{III.26})$$

Поэтому, если откладывать по оси абсцисс обратную абсолютную температуру, а по оси ординат величину $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}$, то получится прямая, по наклону которой (B) легко найти дипольный момент. Действительно, в соответствии с уравнениями (III.24) и (III.26)

$$\mu = \sqrt{(9RB)/4\pi N_0^2} = 0,01282 \cdot 10^{-18} \sqrt{B}. \quad (\text{III.27})$$

Для того чтобы построить эту прямую, надо измерить емкость конденсатора с изучаемым веществом хотя бы при двух температурах, а также знать плотность вещества при этих температурах.

Метод расчета иллюстрируется рис. 60 ($B = \text{tg} \beta$). Из него видно, что $\mu_{\text{HCl}} > \mu_{\text{HBr}} > \mu_{\text{HI}}$ и $\mu_{\text{H}_2} = 0$; с помощью уравнения (III.21) из рис. 60 легко также определить α .

Оценим масштаб μ : так как $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$, а l соизмеримо с размером молекул (10^{-8} см), то μ является величиной порядка 10^{-18} . Эта единица дипольных моментов получила название *дебай (D)*.

Дипольные моменты некоторых молекул приведены в табл. 14.

Посмотрим на примере, каким образом меняется данное свойство в группе сходных веществ. Для HCl, HBr и HI дипольные моменты равны соответственно 1,04; 0,79 и 0,38 D.

Падение μ в этом ряду объясняется тем, что уменьшение различия в электроотрицательностях уменьшает степень полярности связи.

Параллелизм хода значений μ в двух сходных рядах иллюстрируется рис. 61.

При рассмотрении дипольных моментов сложных молекул каждой связи целесообразно приписывать определенное значение μ , учитывая при этом не только его величину, но и знак (в зависимости от направ-

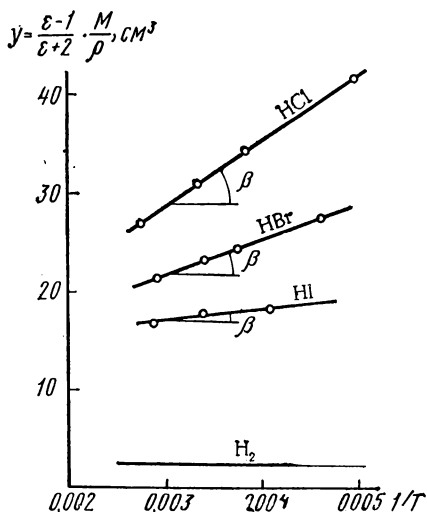


Рис. 60. График для определения дипольного момента ($\mu = 0,01282 \times 10^{-18} \sqrt{\text{tg} \beta}$)

Дипольные моменты некоторых молекул

Молекула	μ , D	Молекула	μ , D	Молекула	μ , D
H ₂ O	1,84	N ₂ O	0,17	CsF	7,9
H ₂ O ₂	2,26	NO	2,16	CsCl	10,4
HF	1,91	NO ₂	0,29	CsI	12,1
HCl	1,08	HNO ₃	2,16	CH ₃ OH	1,71
HBr	0,79	F ₂ O	0,30	C ₂ H ₅ OH	1,67
HI	0,38	BrF	1,29	CHCl ₃	1,01
NH ₃	1,48	O ₃	0,53	HCOOH	1,35
PH ₃	0,58	H ₂ S	1,10	CH ₃ COOH	1,73
AsH ₃	0,13	NaCl	10	C ₆ H ₅ CH ₃	0,37

ления смещения электронов), т. е. рассматривая дипольный момент, приходящийся на связь, как вектор. При этом надо принимать во внимание вклад в дипольный момент неподеленных пар электронов (см. стр. 179).

Дипольный момент многоатомной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов всех связей (пренебрегая их взаимным влиянием). Векторное сложение дипольных моментов связей показано на рис. 62 (во всех случаях принято, что вектор направлен от + к —).

Из изложенного следует, что определение дипольного момента позволяет сделать заключения о характере химической связи (ионная, полярная или ковалентная) и о геометрической структуре молекулы. Так, для определения строения вещества вычисляют μ (по правилу сложения векторов) для различных моделей. Правильной оказывается та из них, для которой вычисленное значение наиболее близко к опытному.

Рассмотрим несколько простых примеров. Из двух мыслимых вариантов (а и б) строения молекулы аммиака (рис. 63) выбираем б, поскольку измерения показывают, что молекула полярна (см. также стр. 179). Мы синтезировали дихлорбензол C₆H₄Cl₂. Какой из трех?

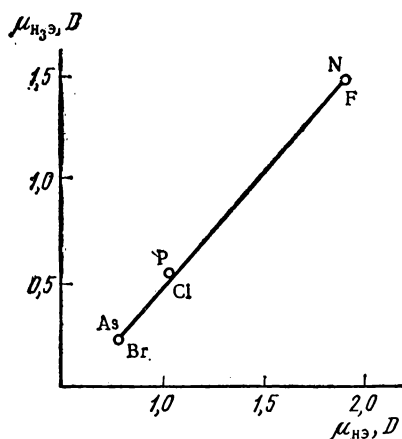


Рис. 61. Сравнение дипольных моментов водородных соединений элементов VII и V групп периодической системы



Допустим, оказалось, что дипольный момент полученного соединения равен дипольному моменту хлорбензола C_6H_5Cl . Тогда, построив параллелограмм дипольных моментов связей (рис. 64), убеждаемся, что был синтезирован *мета*-изомер, так как для *пара*-дихлорбензола $\mu = 0$, а для *орто*-дихлорбензола* $\mu = \mu_{C-Cl} \sqrt{3}$.

По дипольному моменту можно различить и *цис*- и *транс*-изомеры. Так, у *транс*-дихлорэтилена в отличие от *цис*-дихлорэтилена дипольный момент равен нулю.

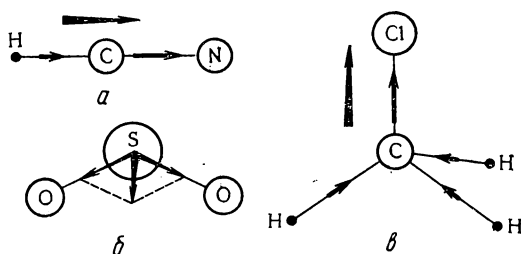


Рис. 62. Сложение дипольных моментов связей в молекулах:
 а — HCN; б — SO_2 ; в — CH_3Cl

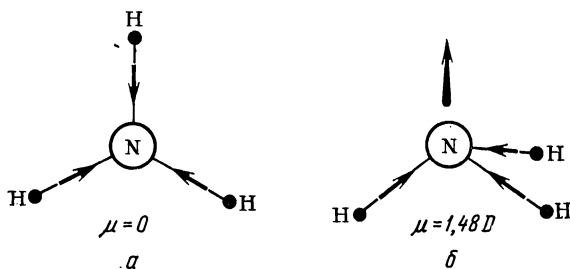


Рис. 63. Дипольные моменты двух мыслимых вариантов строения молекулы NH_3 :
 а — плоская; б — пирамидальная

* Измерив для последнего вещества величину μ , мы бы убедились, что опыт дает несколько преуменьшенное значение по сравнению с расчетом — сказывается отталкивание близко расположенных атомов хлора, несущих отрицательный заряд.

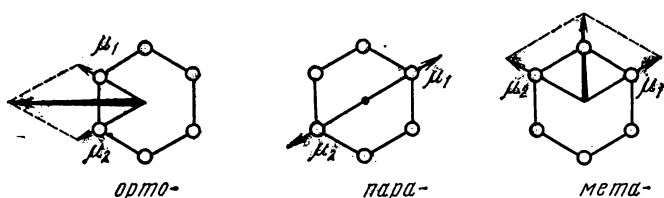
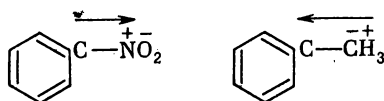


Рис. 64. Дипольные моменты изомеров дихлорбензола (каждая стрелка в масштабе равна величине $\mu_{\text{C-Cl}}$)

При наличии в молекуле многоатомных заместителей следует учесть их природу. Это поясняется примером с нитробензолом и толуолом.



Группы NO_2 и CH_3 дают вклады в дипольный момент молекулы, отличающиеся не только по величине, но и по знаку.

4. Эффективные заряды. Когда атом образует химическую связь, его электронная плотность меняется. Это изменение можно учесть, приписав атому некоторый *эффективный заряд* δ (в единицах заряда электрона). Эффективные заряды, выражающие асимметрию электронного облака, условны, так как электронное облако делокализовано и его нельзя «разделить» между ядрами.

Для атомов, образующих ковалентную молекулу, $\delta = 0$; в ионной молекуле эффективный заряд атомов равен заряду ионов. Для всех других (полярных) молекул он имеет промежуточные значения.

Под влиянием внешнего поля δ увеличивается вплоть до значения, отвечающего ионной связи. Это возрастание тем больше, чем значительней поляризуемость, которая в свою очередь увеличивается с электроотрицательностью.

Значения δ определяют различными методами: на основании изучения оптических спектров поглощения, рентгеновских спектров, ядерного магнитного резонанса и др.

Эффективный заряд можно рассматривать как меру поляризации ковалентной связи. Так, расчет, осуществленный на основании рентгеновских спектров поглощения, для хлороводорода дал следующие величины: $\text{H}^{+0,2}\text{Cl}^{-0,2}$. Этот результат можно трактовать так: в молекуле HCl зона максимального перекрывания связывающих электронных облаков смещена в сторону более электроотрицательного хлора, в результате чего атом водорода поляризован положительно ($\delta = 0,2$), а атом хлора — отрицательно ($\delta = -0,2$). Можно сказать и иначе: связь в молекуле HCl примерно на 20% имеет ионный характер. Таким образом, она близка к ковалентной. Молекула же NaCl , для которой $\text{Na}^{+0,8}\text{Cl}^{-0,8}$, представляет пример соединения, где химическая связь, наоборот, ближе к ионной. Эти результаты подкрепляются и следующими данными: $\mu_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ D}$, $\mu_{\text{NaCl}} = 10 \text{ D}$.

Значения δ на атомах-аналогах в однотипных соединениях меняются закономерно. Так, в ряду НГ имеем: $\delta_F = 0,45$; $\delta_{Cl} = 0,2$; $\delta_{Br} = 0,12$; $\delta_I = 0,05$. Очевидно, в подобных рядах молекул будет наблюдаться количественный параллелизм между значениями δ и величинами μ .

В табл. 15 приведены значения эффективных зарядов атомов для некоторых соединений, найденные по рентгеновским спектрам пог-

Таблица 15

Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Вещество	Атом	δ	Вещество	Атом	δ
HCl	Cl	-0,2	GeBr ₄	Ge	+1,1
SO ₂ Cl ₂	Cl	-0,1		Br	-0,3
C ₂ H ₄ Cl ₂	Cl	0	ZnBr ₂	Zn	+0,5
KClO ₃	Cl	+0,7		Br	-0,25
LiClO ₄	Cl	+0,8	IBr	Br	-0,1
H ₂ S	S	-0,2	GeH ₄	Ge	+0,2
SO ₂	S	-0,1	GeO ₂	Ge	+1,0
SCl ₂	S	+0,2	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+0,1
CaSO ₄	S	+0,4	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,2
KMnO ₄	Mn	+0,3	CrCl ₃	Cr	+1,3
CaTiO ₃	Ca	+1,5	CrCl ₂	Cr	+1,9

лощения. Хотя эти значения δ являются ориентировочными, но из них можно сделать вполне определенные выводы: так, обращает на себя внимание факт, что нет соединения, в котором эффективный заряд атома был бы больше 2; в соединениях одного и того же атома его эффективный заряд падает с увеличением степени окисления ($Cr^{+2}Cl_2 - Cr^{+3}Cl_3 - K_2Cr^{+6}O_4$), т. е. чем выше формальная валентность, тем больше доля ковалентной связи (что обусловлено уменьшением полярности связей по мере увеличения их числа).

Глава четвертая

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Установить физические причины возникновения связи между атомами удалось только после того, как стали известны законы движения микрочастиц, — была создана квантовая механика. В 1927 г. через год после появления статьи Шредингера, в которой было предложено уравнение, носящее его имя, появилась работа Гейтлера и Лондона (Германия), содержащая квантомеханический расчет молекулы водорода. Эта работа положила начало применению квантовой механики для решения химических проблем.

Следует отметить, что точное решение* уравнения Шредингера для конкретных задач, встречающихся в теории атома и молекулы, сопряжено с чрезвычайно большими математическими трудностями, которые удалось преодолеть только в немногих случаях. Точное решение найдено пока только для одноэлектронных систем — атома водорода и водородоподобных ионов, а также ионизованной молекулы водорода H_2^+ . Для других атомов и молекул в настоящее время возможно получение только приближенных решений уравнения Шредингера. Эти решения имеют большое значение для химической науки, так как они объясняют природу и свойства химических связей. Поэтому прежде чем приступить к рассмотрению результатов квантовомеханической трактовки химической связи, целесообразно познакомиться с некоторыми математическими приемами, используемыми при приближенном решении уравнения Шредингера.

1. Решение уравнения Шредингера с использованием приближенных функций. Уравнение Шредингера и его решение для простой воображаемой модели — движения частицы в потенциальном ящике — рассмотрены выше (стр. 29—35). В задаче о потенциальном ящике удалось найти функцию ψ и выражение для энергии E , удовлетворяющие уравнению Шредингера для рассматриваемого случая. Решение оказалось несложным вследствие того, что потенциальную энергию частицы U можно было принять равной нулю; тогда задача сводилась к отысканию функции, вторая производная которой выражается той же самой функцией, взятой с обратным знаком; известно, что этому условию удовлетворяет функция синуса.

Как мы увидим ниже, при рассмотрении молекулы водорода функция потенциальной энергии электронов дается выражением, состоящим из 6 членов. Для других молекул потенциальная энергия электронов определяется еще более сложными соотношениями. Отыскать функцию ψ , удовлетворяющую уравнению Шредингера, в этих случаях не удастся. Поэтому стараются найти функцию и значения E , близкие к тем неизвестным ψ и E , которые являются решением уравнения Шредингера.

Для движения одной частицы это уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \psi = E \psi. \quad (\text{III.28})$$

Оно может быть записано в более компактной форме, удобной для нахождения приближенных решений. Введем обозначения, позволяющие придать данному уравнению такую форму, чтобы для определенной функции потенциальной энергии $U(x, y, z)$ величина E могла быть най-

* Здесь и далее под точным решением уравнения Шредингера мы понимаем точное в математическом смысле — нахождение аналитических выражений для ψ и E , подстановка которых в уравнение Шредингера для рассматриваемой задачи превращает его в тождество. Приближенное решение не обязательно будет мало точным в практическом смысле. Так, в дальнейшем мы увидим, что приближенные методы позволяют рассчитать энергию связи в молекуле H_2 с не меньшей точностью, чем дает экспериментальное определение.

дена при помощи функции, которую можно считать достаточно хорошим приближением к неизвестной функции ψ , являющейся решением уравнения Шредингера.

Используем обозначение

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2). \quad (\text{III.29})$$

Символ ∇^2 (набла в квадрате) называется *оператором Лапласа**. Оператор Лапласа является сокращенным условным выражением для обозначения суммирования вторых производных функции по координатам. С введением этого обозначения уравнение Шредингера принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi, \quad (\text{III.30})$$

при этом подразумевается, что U является функцией координат x , y и z .

Для еще большего упрощения записи вводится *оператор Гамильтона (гамильтониан)*:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + U. \quad (\text{III.31})$$

С введением гамильтониана запись уравнения Шредингера принимает очень простую форму:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (\text{III.32})$$

Следует подчеркнуть, что в этой записи изменена только система обозначений: уравнение (III.32) тождественно (III.28)**.

Теперь умножим обе части уравнения (III.32) на функцию ψ ; тогда получим

$$\psi \hat{H} \psi = \psi E \psi \quad (\text{III.33})$$

или

$$\psi \hat{H} \psi = E \psi^2, \quad (\text{III.34})$$

откуда

$$E = \psi \hat{H} \psi / \psi^2. \quad (\text{III.35})$$

Если бы было известно выражение для функции ψ , являющееся решением уравнения Шредингера, то уравнение (III.35) давало бы ве-

* Оператором называют символ математических действий, превращающих одну функцию в другую. Например, в выражениях $\text{tg } \alpha$, $\lg \alpha$, $(d/dx)y$ операторами являются $[\text{tg}]$, $[\lg]$, $[d/dx]$. Операторы принято обозначать знаком \wedge сверху.

** Волновые функции, точно удовлетворяющие уравнению Шредингера, часто называют *собственными функциями*. Этот термин происходит из операторного исчисления, где функция f , удовлетворяющая уравнению $\hat{A}f = af$, где \hat{A} — оператор, a — постоянная величина, называется *собственной функцией* оператора \hat{A} ; величину a называют *собственным значением*.

личину E при подстановке значений $\psi \hat{H} \psi$ и ψ^2 для любой точки пространства*.

Очевидно, если взять приближенную функцию ψ , то подстановка значений этой функции дает приближенные значения E . Поскольку функция является приближенной, использование некоторых из ее значений может привести к величине E , очень сильно отличающейся от ее истинного значения. Неопределенность в выборе значений $\psi \hat{H} \psi$ и ψ^2 устраняется, если произвести интегрирование этих функций по всему пространству (от значения каждой из координат $-\infty$ до значения $+\infty$); тогда уравнение для вычисления энергии принимает вид

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv}, \quad (\text{III.36})$$

где dv — элемент объема. Если функция ψ *нормирована* (об операции нормировки см. стр. 43), то интеграл, стоящий в знаменателе, равен единице, и уравнение (III.36) приобретает форму

$$E = \int \psi \hat{H} \psi dv. \quad (\text{III.37})$$

Уравнения (III.36) и (III.37) могут быть использованы для вычисления энергии и для систем, содержащих несколько электронов. В этом случае гамильтониан запишется так:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 + U, \quad (\text{III.38})$$

где ∇_i^2 — оператор Лапласа, содержащий координаты i -го электрона (суммирование производится по всем электронам).

С помощью уравнения (III.36) можно приближенно рассчитать основную характеристику системы (атома или молекулы) — ее энергию, если найдена функция ψ , достаточно близкая к истинной волновой функции системы. Выбор наилучшего вида приближенной функции производится с помощью *вариационного метода*.

В вариационном методе исходят из того, что чем меньше величина E , получаемая по уравнению (III.36) или (III.37) при помощи выбранной функции ψ , тем она ближе к истинному значению энергии основного состояния системы, а выбранная волновая функция — к истинной. Данное положение может быть строго доказано. Не приводя этого доказательства, можно объяснить принцип вариационного метода следующим рассуждением.

* Запись $\psi \hat{H} \psi$ нельзя заменить на $\psi^2 \hat{H}$ или $\hat{H} \psi^2$ (как и $\nabla^2 \psi$ на $\psi \nabla^2$) подобно тому, как нельзя заменить запись $y \frac{d}{dx}$ y на $\frac{d}{dx} y^2$.

Как мы знаем, волновая функция описывает распределение плотности электронного облака. Основному состоянию молекулы — состоянию с наиболее низкой энергией — отвечает какое-то определенное распределение электронной плотности, выражаемое истинной волновой функцией, которая неизвестна. Приближенная волновая функция отвечает какому-то иному распределению электронной плотности, для которого энергия будет больше. Чем ближе взятая функция к истинной, тем ниже будет вычисленная с ее помощью энергия, тем ближе будет последняя к действительному значению E основного состояния системы.

Решение квантовомеханических задач в теории молекулы сводится к испытанию при помощи уравнения (III.36) различных функций, согласующихся с физической картиной движения электронов в молекуле. Та из этих функций, которая даст минимальное значение E , может считаться наилучшим образом описывающей состояние системы.

При применении вариационного метода приближенная волновая функция ψ обычно берется как сумма произведений независимых друг от друга функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ и коэффициентов c_1, c_2, c_3, \dots , т. е.

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \dots + c_n\varphi_n. \quad (\text{III.39})$$

К функциям $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ предъявляются те же требования, что и к волновой функции, — они должны быть конечны, непрерывны и однозначны и должны обращаться в нуль на бесконечно большом расстоянии от молекулы (см. стр. 27). Разумеется, необходимо, чтобы функции соответствовали рассматриваемой задаче — они должны зависеть от заряда ядра и координат. Желательно, чтобы они возможно точнее учитывали все особенности рассматриваемой системы, в частности взаимное отталкивание электронов.

Очевидно, что при подстановке функции (III.39) в уравнение (III.36) величина E зависит от значений коэффициентов c_1, c_2, c_3, \dots . Согласно принципу вариационного метода эти коэффициенты нужно выбрать такими, чтобы величина E была минимальной. Это удобно сделать, рассматривая коэффициенты как переменные величины, от которых зависит значение E ; тогда условие минимума E выразится системой уравнений

$$\partial E / \partial c_1 = 0; \quad \partial E / \partial c_2 = 0; \quad \dots \quad \partial E / \partial c_n = 0. \quad (\text{III.40})$$

Решение данной системы уравнений позволяет найти значения c_1, c_2, c_3, \dots при которых величина энергии системы минимальна; в этом случае функция ψ , представленная суммой (III.39), наиболее близка к истинной волновой функции, являющейся решением уравнения Шредингера.

Рассмотрим, как это делается, на примере волновой функции, содержащей два коэффициента c_1, c_2 :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \quad (\text{III.41})$$

а затем распространим полученный результат на функцию, содержащую любое число коэффициентов.

Подставив выражение (III.41) в уравнение (III.36) и учитывая, что гамильтониан суммы можно представить как сумму гамильтонианов слагаемых, получаем

$$E = \frac{c_1^2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 dv + c_1 c_2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dv + c_1 c_2 \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 dv + c_2^2 \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 dv}{c_1^2 \int \varphi_1^2 dv + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dv + c_2^2 \int \varphi_2^2 dv}. \quad (\text{III.42})$$

Для сокращения записи интегралы в уравнении (III.42) удобно обозначить буквами. Интегралы, содержащие оператор Гамильтона, обозначаются буквой H , не содержащие гамильтониан, — буквой S . Индексами снизу указывается, какие функции стоят под знаком интеграла. Так, H_{11} (читается «аш один—один») соответствует интегралу $\int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 dv$, аналогично

$$H_{12} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dv, \quad H_{21} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 dv, \quad H_{22} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 dv,$$

$$S_{11} = \int \varphi_1 \varphi_1 dv = \int \varphi_1^2 dv, \quad S_{12} = S_{21} = \int \varphi_1 \varphi_2 dv, \quad S_{22} = \int \varphi_2 \varphi_2 dv = \int \varphi_2^2 dv.$$

Можно показать, что

$$H_{12} = H_{21}. \quad (\text{III.43})$$

С помощью этих обозначений уравнение (III.42) запишется в более компактной форме:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}. \quad (\text{III.44})$$

В соответствии с условиями (III.40) нужно продифференцировать выражение для E по c_1 и c_2 и приравнять полученные производные нулю. Для этого следует воспользоваться формулой, выражающей производную дроби:

$$(u/v)' = (vu' - uv')/v^2.$$

Здесь u и v представляют выражения, стоящие в числителе и в знаменателе (III.44). В нашем случае

$$(u/v)' = (vu' - uv')/v^2 = 0,$$

отсюда

$$u' - (u/v) v' = 0$$

или

$$u' - E v' = 0.$$

Продифференцирование по c_1 , получаем

$$2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} - E (2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) = 0$$

или

$$(H_{11} - E S_{11}) c_1 + (H_{12} - E S_{12}) c_2 = 0.$$

Дифференцирование по c_2 с учетом (III.43) приводит к аналогичному выражению

$$(H_{21} - E S_{21}) c_1 + (H_{22} - E S_{22}) c_2 = 0.$$

большом числе членов в уравнении (III.39) вычисления становятся очень сложными.

Наоборот, если берется сумма, состоящая из малого числа членов, выбор функций, составляющих сумму, имеет большое значение. Очевидно, что удовлетворительный результат может быть получен только в том случае, если взятая функция отражает реальное состояние системы, а этого при малом числе членов можно достигнуть лишь при удачном выборе функций.

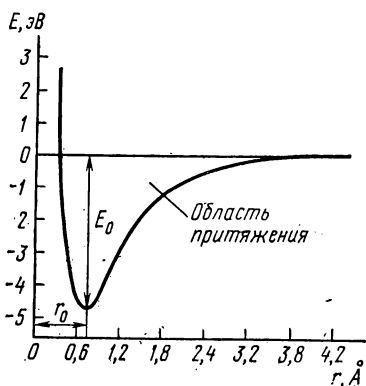


Рис. 65. Кривая энергии для молекулы водорода

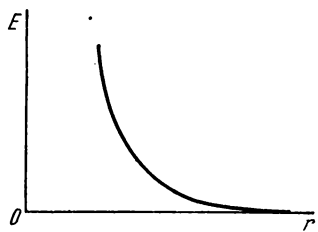


Рис. 66. Кривая энергии для двух атомов, между которыми не возникает химическая связь

2. Кривые энергии для молекул. Прежде чем перейти к изложению результатов квантовомеханического рассмотрения молекул, нужно познакомиться с зависимостью энергии молекулы от расстояния между атомами.

Рассмотрим два атома, ядра которых находятся на расстоянии r друг от друга. Выясним, как изменяется энергия такой системы при изменении r . Удобно считать нулевой потенциальную энергию для состояния, когда атомы находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга и не взаимодействуют между собой. Если атомы способны соединяться в молекулу, то при уменьшении расстояния между ними начинают действовать *силы притяжения* и энергия системы понижается. Это понижение продолжается до некоторого расстояния r_0 . При дальнейшем уменьшении r энергия начинает возрастать, что обусловлено действием *сил отталкивания*, которые имеют значительную величину при малых расстояниях между атомами. Таким образом, зависимость энергии от r выражается кривой, имеющей минимум. На рис. 65 представлена кривая энергии для молекулы водорода.

Рассмотрим теперь кривую энергии для двух атомов, которые не могут соединиться в молекулу. В этом случае при всех значениях r преобладают силы отталкивания (отталкивание электронных оболочек)

и кривая энергии имеет вид, изображенный на рис. 66; с уменьшением r кривая все время поднимается вверх*.

Если молекула находится в невозбужденном состоянии, то ее энергия минимальна. В невозбужденной молекуле ядра атомов находятся на *равновесном расстоянии* r_0 .

Очевидно, также, что минимум на кривой энергии соответствует взятой с обратным знаком энергии разрыва связи в молекуле — энергии образования связи, поскольку согласно определению (см. стр. 119) энергия связи — это энергия, которую нужно затратить, чтобы отделить составляющие молекулу атомы и отвести их за пределы взаимодействия (теоретически на бесконечно большое расстояние друг от друга).

Рассмотренные кривые энергии для молекул показывают сумму энергетических изменений, которые происходят в атомах при уменьшении расстояния между ядрами. За вычетом появляющейся при сближении атомов небольшой по величине *нулевой энергии колебаний ядер* (см. ниже) изменение энергии системы представляет сумму изменений полной энергии электронов и потенциальной энергии взаимодействия ядер. Эту сумму для равновесного расстояния r_0 мы будем здесь и далее обозначать E_0 ; она отличается от энергии образования связи $E_{св}$ на величину нулевой энергии колебаний ядер около положения r_0 .

Квантовомеханический расчет энергии электронов в молекуле с помощью уравнения (III.36) для различных значений r позволяет найти теоретически кривую энергии молекулы. Критерием правильности такого расчета является степень совпадения теоретической и экспериментальной кривых энергии.

Параметры кривых энергии могут быть определены экспериментально. Расстояние между ядрами находится при помощи методов, которые были рассмотрены в главе второй; значение $E_{св}$ может быть определено из спектроскопических данных (см. стр. 132) или методами *термохимии* (об этих методах говорится в курсе неорганической химии).

Для молекулы водорода из спектральных данных найдено $r_0 = 0,74116 \text{ \AA}$ и $E_{св} = 4,4763 \text{ эВ}$ (табл. 13). Как уже отмечалось, даже в невозбужденном состоянии каждая молекула имеет некоторую нулевую энергию колебаний ядер (о нулевой энергии см. стр. 31). Для молекулы водорода, которая содержит наиболее легкие ядра, эта энергия сравнительно высока; она составляет $0,2703 \text{ эВ}$. При разрыве молекулы эта энергия выделяется (в атоме водорода в отличие от молекулы имеется только одно ядро, и поэтому колебания невозможны). Следовательно, для нахождения величины E_0 от энергии связи, взятой со знаком «минус», нужно отнять $0,2703 \text{ эВ}$. Это дает значение $E_0 = -4,7466 \text{ эВ}$.

Имеются экспериментальные методы, позволяющие определять и другие параметры кривых энергии для молекул.

* Между атомами, не образующими молекулу, действуют также слабые силы притяжения, обусловленные так называемым дисперсионным взаимодействием (стр. 241), однако эти силы очень малы и здесь ими можно пренебречь.

3. Результаты квантовомеханического рассмотрения молекулы водорода по Гейтлеру и Лондону. В молекуле водорода имеется два электрона, движущихся в поле двух ядер. Если обозначить расстояния между частицами, как это сделано на рис. 67, то выражение для потенциальной энергии в соответствии с (I.19) запишется в виде

$$U = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}. \quad (\text{III.47})$$

При построении волновой функции электронов молекулы водорода Гейтлер и Лондон взяли за основу волновую функцию электрона в атоме водорода, находящемся в нормальном состоянии — в $1s$ -состоянии. Эта волновая функция определяется соотношением (см. табл. 1)

$$\psi_{1s} = (1/\sqrt{\pi})e^{-r}, \quad (\text{III.48})$$

где r — расстояние электрона от ядра (выраженное в атомных единицах).

Очевидно, если атомы находятся на большом расстоянии друг от друга, то движение их электронов не будет претерпевать существенных изменений и волновая функция системы может быть выражена произведением волновых функций двух атомов водорода:

$$\psi = \psi_a(1) \psi_b(2). \quad (\text{III.49})$$

Такой вид волновой функции обусловлен тем, что ψ^2 выражает вероятность нахождения электрона в рассматриваемом элементе объема, а вероятность одновременного пребывания электронов в соответствующих элементах объема определяется произведением вероятностей (согласно закону теории вероятностей вероятность одновременного осуществления двух независимых событий равна произведению их вероятностей). Входящая в выражение (III.48) величина r для функции $\psi_a(1)$ равна r_{a1} , а для функции $\psi_b(2)$ — r_{b2} .

Поскольку электроны абсолютно неразличимы, то можно, наоборот, считать электрон 1 движущимся около ядра b , а электрон 2 — около ядра a . Поэтому аналогично (III.49) можно написать

$$\psi = \psi_b(1) \psi_a(2). \quad (\text{III.50})$$

Вследствие неразличимости электронов выражения (III.49) и (III.50) равнозначны; но оба они являются плохим приближением к действительному виду волновой функции в молекуле водорода, поскольку движение электронов в молекуле сильно отличается от их движения в свободных атомах.

Гейтлер и Лондон предположили, что достаточно хорошим приближением к истинному виду волновой функции в молекуле водорода

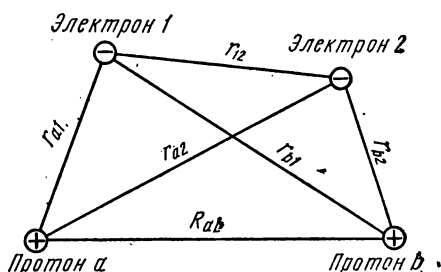


Рис. 67. Расстояния между частицами в молекуле водорода

будет выражение, учитывающее возможность движений электронов, выражаемых обоими соотношениями. Таким образом, была «сконструирована» волновая функция для электронов в молекуле водорода, являющаяся *линейной комбинацией* функций (III.49) и (III.50):

$$\psi = c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_b(1) \psi_a(2). \quad (\text{III.51})$$

Как видно из соотношения (III.48), в предложенной Гейтлером и Лондоном волновой функции электронов в молекуле водорода учитывается их взаимодействие с ядрами (величина ψ падает с увеличением r), но не принимается во внимание взаимное отталкивание электронов.

С помощью функции (III.51) была рассчитана энергия электронов для различных значений расстояния между ядрами R_{ab} .

Применение вариационного метода показывает*, что в данном случае возможны два решения системы уравнений (III.40); в одном случае $c_1 = c_2$, в другом $c_2 = -c_1$. Таким образом, возможны два варианта волновой функции (III.51):

$$\text{и} \quad \psi_S = c_S [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)] \quad (\text{III.52})$$

$$\psi_A = c_A [\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_b(1) \psi_a(2)]. \quad (\text{III.53})$$

В этих уравнениях коэффициенты c_S и c_A являются нормирующими множителями; они выбираются таким образом, чтобы суммарная вероятность нахождения электронов в пространстве была равна единице (см. стр. 33).

Уравнение (III.52) показывает, что если поменять местами ядра или электроны [т.е. переставить индексы (1) и (2) или a и b], то функция ψ_S останется той же самой. Поэтому ее называют *симметричной* относительно координат как ядер, так и электронов. Наоборот, при подобной перестановке для функции ψ_A происходит изменение ее знака; поэтому функция ψ_A называется *антисимметричной*.

Как можно физически истолковать симметричную и антисимметричную функции? Вспомним принцип Паули. Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми (см. стр. 47). Квантовые числа определяют вид волновой функции, характеризующей состояние электрона. Поскольку при перестановке электронов симметричная функция не изменяется, то может показаться, что эти электроны находятся в одном и том же состоянии, а это противоречит принципу Паули. Однако волновые функции атома водорода (III.48), из которых составлена функция (III.51), не учитывают спин электрона. Поэтому электроны в молекуле, состояние которых выражается симметричной ψ -функцией, должны иметь различные спино-

* Гейтлер и Лондон проводили расчет так называемым *методом возмущений*. Однако к тем же результатам приводит более простой вариационный метод (см. стр. 145). В последующих квантовомеханических расчетах молекулы водорода другие исследователи использовали вариационный метод.

вые квантовые числа, т.е. эти электроны будут иметь противоположно направленные, или *антипараллельные спины*.

Наоборот, антисимметричная функция отвечает такому состоянию, когда электроны имеют одинаково направленные, или *параллельные, спины*.

Подстановка волновых функций (III.52) и (III.53) в уравнение (III.36) и выполнение указанных в нем математических операций (см. стр. 147—148) приводят к выражениям для энергии, которые могут быть записаны в общем виде так:

для симметричной функции

$$E_S = (J + K)/(1 + S^2), \quad (\text{III.54})$$

для антисимметричной функции

$$E_A = (J - K)/(1 - S^2). \quad (\text{III.55})$$

В этих соотношениях величины, обозначенные буквами J , K и S , представляют интегралы, значение которых зависит от расстояния между ядрами атомов. Эти интегралы в общем виде записываются:

$$J = \int \psi_I \hat{H} \psi_I dv; \quad K = \int \psi_I \hat{H} \psi_{II} dv;$$

здесь,

$$\psi_I = \psi_a(1) \psi_b(2); \quad \psi_{II} = \psi_a(2) \psi_b(1); \quad S = \int \psi_a(1) \psi_b(1) dv = \int \psi_a(2) \psi_b(2) dv.$$

Интеграл, обозначенный буквой J , называется *кулоновским*; он характеризует электростатическое взаимодействие электронов с ядрами, а также электронов и ядер между собой. Интеграл, обозначенный K , называется *обменным**. Он определяет уменьшение энергии системы, обусловленное движением каждого электрона около обоих ядер (такое движение можно условно назвать обменом электронами). Физический смысл этой закономерности будет обсужден ниже. Обменный интеграл имеет отрицательный знак; он вносит основной вклад в энергию химической связи. Интеграл S называется *интегралом перекрывания*. Он показывает, насколько сильно перекрываются волновые функции электронов атомов водорода. Данный интеграл изменяется от 1 при $R_{ab} = 0$ до 0 при $R_{ab} = \infty$; при $R_{ab} = r_0$ он равен 0,75.

Результаты расчета энергии электронов в молекуле H_2 представлены на рис. 68. Получаются две кривые, соответствующие выражениям (III.54) и (III.55); в случае симметричной волновой функции кривая имеет вид, характерный для молекулы, — она показывает образование химической связи. Вычисленное по методу Гейтлера и Лондона равновесное расстояние между атомами r_0 составляет 0,869 Å, а величина $E_0 = 3,14$ эВ. Как уже указывалось, наиболее точный эксперимент дает $r_0 = 0,74116$ Å и $E_0 = 4,7466$ эВ. Принимая во внимание весьма приближенный характер использованной волновой

* Иногда соотношению (III. 54) придают форму

$$E_S = 2E_H + [(J + K)/(1 + S^2)];$$

здесь первый член ($2E_H$) выражает энергию двух атомов водорода в нормально м состоянии, а второй — энергетические изменения, которые происходят при сближении атомов. При такой форме записи (III.54) кулоновский и обменный интегралы приобретают несколько иной вид.

функции, составленной из неизмененных волновых функций атомов и не учитывающей в явном виде взаимного отталкивания электронов, такое совпадение можно считать вполне удовлетворительным.

Таким образом, расчет Гейтлера и Лондона дал количественное объяснение химической связи на основе квантовой механики. Он по-

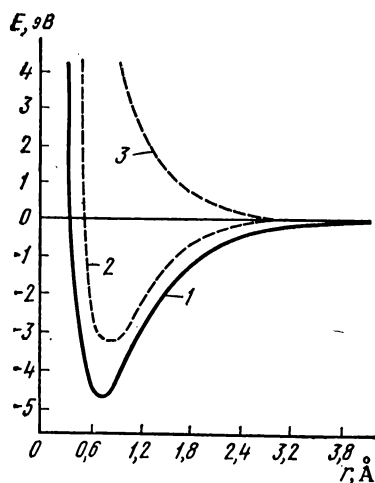


Рис. 68. Сопоставление расчета молекулы водорода с экспериментальными данными:

1 — экспериментальная кривая; 2 — расчет с помощью симметричной волновой функции (III. 52); 3 — расчет с помощью антисимметричной функции (III. 53)

казал, что если электроны атомов водорода обладают противоположно направленными спинами, то при сближении атомов происходит значительное уменьшение энергии системы — возникает химическая связь. Образование химической связи обусловлено тем, что при наличии у электронов антипараллельных спинов становится возможным передвижение электронов около обоих ядер, которое иногда не вполне удачно называют «обменом электронов». Возможность движения электронов около обоих ядер приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами. Между ядрами появляется область с высокой плотностью отрицательного заряда, который «стягивает» положительно заряженные ядра. Притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а следовательно, и потенциальную энергию системы — возникает химическая связь*.

Следовательно, образование химической связи объясняется понижением потенциальной энергии электронов, обусловленным увеличением плотности электронного облака в пространстве между ядрами.

На рис. 69 показано распределение электронной плотности в системе, состоящей из двух ядер и двух электронов, вычисленное при помощи волновых функций (III.52) и (III.53) (вспомним, что плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции). Участки с большей плотностью электронного облака сделаны на рис. 69 более темными. Так как при наличии у электронов антипараллельных спинов их волновые функции складываются, то плотность

* Точные расчеты показывают, что при образовании связи происходит некоторое увеличение кинетической энергии электронов, но оно меньше уменьшения потенциальной энергии. Можно доказать, что в системе, где действуют кулоновские силы, средняя кинетическая энергия частиц \bar{T} всегда составляет ровно половину средней потенциальной энергии их взаимодействия \bar{U} . Это важное положение называется *теоремой вириала*. Из нее следует, что $\Delta \bar{U} = -2\Delta \bar{T}$ и $\Delta E = -\Delta T$.

электронного облака между ядрами возрастает; в этом случае говорят, что электронные облака (точнее, волновые функции) перекрывают друг друга.

Перекрытие электронных облаков нельзя рассматривать как простое наложение электронного облака одного изолированного атома на электронное облако другого изолированного атома. Поскольку

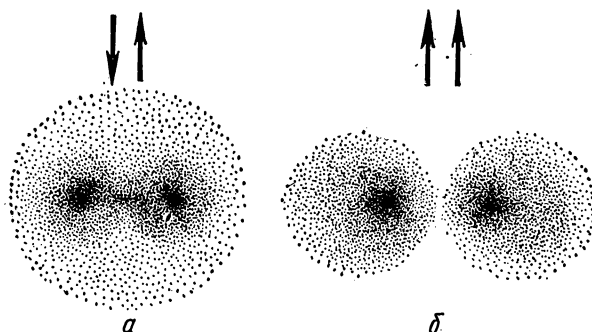


Рис. 69. Электронные облака атомов водорода при различной взаимной ориентации спинов электронов:
а — антипараллельные спины — атомы соединяются в молекулу; *б* — параллельные спины — атомы отталкиваются

складываются волновые функции, определяемая величиной ψ^2 электронная плотность между атомами будет больше суммы плотностей электронных облаков изолированных атомов для тех же расстояний от ядра. При образовании химической связи электронные облака как бы вытягиваются навстречу друг другу.

Наоборот, в случае антисимметричной волновой функции, которая характеризует электроны с параллельными спинами, плотность электронного облака между атомами падает до нуля — электроны выталкиваются из пространства между ядрами и химической связи не возникает.

Квантовомеханический расчет молекулы водорода, выполненный впервые Гейтлером и Лондоном с помощью приближенной функции (III.51), в дальнейшем неоднократно осуществлялся другими авторами, которые использовали более сложные выражения для волновой функции (принимались во внимание деформация электронных оболочек, взаимное избегание электронов и т. д.). Отметим некоторые из этих работ. В 1935 г. Джемс и Кулидж (США) использовали в качестве приближенной волновой функции выражение, состоящее из 13 членов; при этом были получены значения r_0 и E_0 , весьма близкие к экспериментальным (табл. 16). В 1960 г. Колос и Рутан (США) использовали еще более сложное выражение, состоящее из 50 членов; были получены результаты, отличие которых от экспериментальных данных ничтожно мало. Проведение расчетов в этом случае стало возможным только благодаря использованию быстродействующей электронной вычислительной машины.

Таким образом, несмотря на невозможность нахождения точного решения уравнения Шредингера для молекулы водорода, использование приближенных методов позволяет рассчитать эту систему с весьма высокой степенью точности.

Результаты квантовомеханического расчета молекулы водорода

Авторы	Число членов в уравнении волновой функции	r_0 , Å	E , эВ
Гейтлер и Лондон (1927)	2	0,869	3,14
Джемс и Кулидж (1935)	13	0,740	4,72
Колос и Рутан (1960)	50	0,74127	4,7467
Экспериментальные значения		0,74116	$4,7466 \pm 0,0007$

Гейтлером и Лондоном был также произведен квантовомеханический расчет энергии взаимодействия молекулы водорода с третьим атомом водорода. Расчет показал, что третий атом не будет притягиваться — образование молекулы H_3 невозможно*. Так было дано теоретическое обоснование важнейшего свойства ковалентной связи — *насыщаемости*.

Не рассматривая данный расчет, можно пояснить его результат исходя из того, что было сказано выше о результатах расчета молекулы H_2 . Присоединение третьего атома к молекуле H_2 невозможно, поскольку условием для перекрывания электронных облаков, которое дает химическую связь, является наличие у электронов антипараллельных спинов. Спин электрона третьего атома водорода неизбежно будет совпадать по направлению со спином одного из электронов в молекуле. Поэтому между третьим атомом водорода и молекулой водорода будут действовать силы отталкивания, подобные тем, которые появляются при сближении двух атомов водорода с параллельными спинами.

4. Валентность элементов на основании теории Гейтлера и Лондона. Подобно тому как было рассмотрено взаимодействие молекулы H_2 с третьим атомом водорода, можно рассмотреть взаимодействие атома He с атомом H.

Электронное строение атома гелия в нормальном состоянии выражается формулой $1s^2$; таким образом, в атоме гелия имеются два электрона, у которых $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. Согласно принципу Паули, эти электроны должны иметь антипараллельные спины. Очевидно, электрон атома водорода имеет спин, направление которого совпадает с направлением спина одного из электронов в атоме гелия. Поэтому общее электронное облако, связывающее атомы He и H, не может образоваться; между этими атомами не возникает химической связи.

Гейтлером и Лондоном было рассмотрено также взаимодействие двух атомов He. Здесь тоже невозможно образование химической связи, в этой системе будут две пары электронов с одинаковыми спинами.

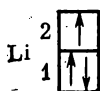
* Присоединить третий атом водорода к молекуле H_2 невозможно, однако присоединить к ней лишенный электронов ион водорода H^+ можно; ионизированная молекула H_3^+ существует.

Электронное строение атома He может быть выражено схемой



которая показывает, что два электрона находятся в одной квантовой ячейке (см. стр. 48). Два электрона с противоположными спинами, занимающие одну квантовую ячейку, называют *спаренными*. Пользуясь этой терминологией, можно сказать, что, согласно теории Гейтлера и Лондона, водород способен к образованию молекулы H_2 потому, что в его атоме имеется один неспаренный электрон, а гелий не может образовывать молекулу He_2 ввиду того, что оба электрона в атоме He являются спаренными.

Рассмотрим теперь взаимодействие двух атомов Li. Электронное строение атома лития ($1s^2 2s$) выражается схемой



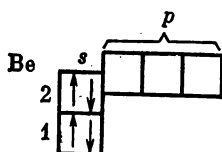
В этом атоме имеется один неспаренный $2s$ -электрон; поэтому за счет спаривания одиночных s -электронов можно ожидать образования молекулы Li_2 , аналогичной молекуле H_2 . Действительно, молекула Li_2 существует. Энергия связи в молекуле Li_2 (1,13 эВ) приблизительно в четыре раза меньше энергии связи в молекуле H_2 (4,48 эВ). Это обусловлено наличием около ядра лития первого электронного слоя—связь Li—Li значительно более длинная, чем связь H—H (2,67 Å вместо 0,74 Å в молекуле H_2); кроме того, две пары электронов первого слоя сильно экранируют заряд ядра и отталкиваются друг от друга. Все это приводит к значительному ослаблению связи.

Распространяя приведенные рассуждения на другие системы, можно сказать, что химическая связь возникает в тех случаях, когда встречаются два атома, имеющие неспаренные электроны. Тогда становится возможным перекрывание электронных облаков (точнее волновых функций) неспаренных электронов, в результате которого между атомами создается зона повышенной электронной плотности, обуславливающая химическую связь. Очевидно, если в атоме имеется n неспаренных электронов, то этот атом может образовать химические связи с n другими атомами, имеющими по одному неспаренному электрону. Поэтому, согласно теории Гейтлера и Лондона, валентность элемента равна числу неспаренных электронов, которые имеются в его атоме. Таким образом, квантовомеханические расчеты Гейтлера и Лондона дали теоретическое обоснование предположению Льюиса о том, что химическая связь обусловлена парой электронов.

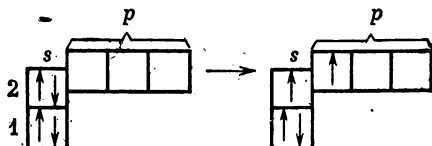
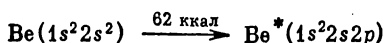
Рассмотрим исходя из изложенных представлений валентность элементов второго периода периодической системы.

Литий. Как уже указывалось, литий имеет один неспаренный электрон, поэтому его валентность равна единице.

Бериллий. Атом бериллия имеет электронное строение $1s^2 2s^2$, распределение электронов по квантовым ячейкам представлено для него схемой

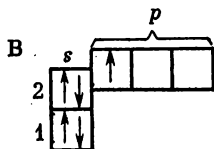


Таким образом, атом бериллия в нормальном состоянии не имеет непарных электронов, поэтому его валентность равна нулю. Однако сообщение атому бериллия некоторого количества энергии (62 ккал/г-ат) переводит его в возбужденное состояние:

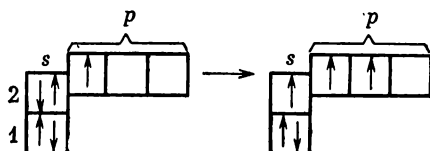
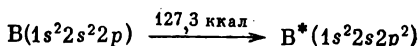


В этом состоянии имеется два непарных электрона, т. е. атом бериллия проявляет валентность, равную двум. Затраты энергии, необходимой для перевода атома в возбужденное состояние, с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химической связи (вспомним, что энергия одинарной связи имеет величину порядка 100 ккал, см. стр. 120).

Бор. Электронное строение невозбужденного атома $1s^2 2s^2 2p$. Распределение электронов по квантовым ячейкам выражается схемой

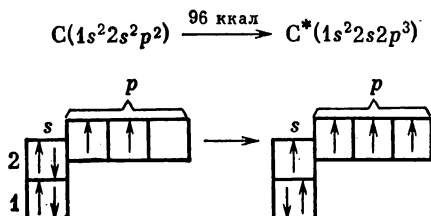


Наличие в нормальном состоянии одного непарного $2p$ -электрона означает, что атом бора имеет валентность, равную единице. Однако для него одновалентное состояние не характерно, поскольку не очень большое энергетическое воздействие переводит его в возбужденное состояние:



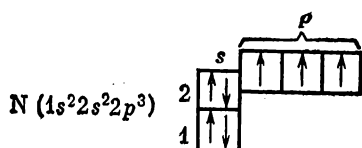
В этом состоянии его валентность равна трем.

Углерод. Электронное строение атома $1s^2 2s^2 2p^2$ соответствует распределению электронов по ячейкам, в котором, согласно правилу Хунда, имеется два одиночных электрона. Однако валентность два для углерода не характерна*, поскольку сравнительно легко осуществляется переход атома в возбужденное состояние, в котором его валентность равна четырем:



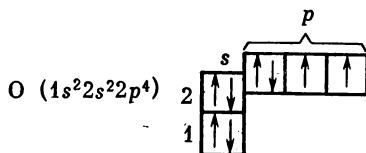
Так же, как и для атомов Be и B, энергия возбуждения углеродного атома компенсируется образованием большего числа химических связей.

Азот. Электронное строение атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$ отвечает распределению электронов по квантовым ячейкам:



В атоме азота в соответствии с правилом Хунда имеется три одиночных p -электрона, поэтому валентность азота равна трем. Следует отметить, что азот не проявляет валентность, равную пяти. Для этого потребовалось бы переведение электронов на новый (третий) электронный слой, а это сопряжено с такой затратой энергии, которая не может быть компенсирована энергией какой-либо химической связи азота с другим атомом. Поэтому азот в отличие от других элементов V группы не образует соединений NCl_5 , NBr_5 и т. п. Строение молекулы азотной кислоты, в которой степень окисления азота $+5$, рассмотрено ниже (см. стр. 180); сейчас лишь отметим, что азот в HNO_3 и N_2O_5 не является пятивалентным.

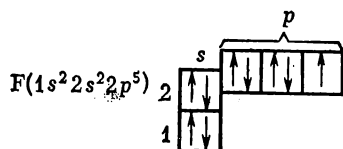
Кислород. Электронное строение атома кислорода и распределение электронов по квантовым ячейкам показаны схемой:



Таким образом, атом кислорода проявляет валентность, равную двум.

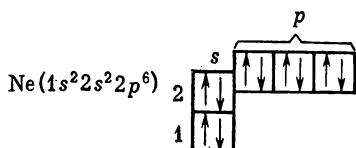
* Как мы увидим ниже (см. стр. 177), в молекуле CO углерод не двухвалентен.

Фтор. Схема электронного строения атома и распределение электронов по квантовым ячейкам



показывает, что в атоме фтора имеется только один неспаренный электрон; поэтому фтор одновалентен.

Неон. Электронное строение атома и распределение электронов по квантовым ячейкам



таковы, что в атоме неона нет неспаренных электронов. Неон, подобно гелию, не образует молекул с другими атомами; его валентность равна нулю. Для возбуждения атома Ne необходима очень большая энергия — возбуждение сопряжено с переходом электронов на новый электронный слой.

Проведенный выше обзор валентности элементов второго периода позволяет понять причину весьма большого отличия этих элементов от всех других элементов периодической системы (см. также стр. 74). Очень сильно это отличие выражено у трех элементов — азота, кислорода и фтора. Кроме особенностей, обусловленных малым радиусом атомов и ионов, отличия данных элементов связаны также и с тем, что у них внешние электроны находятся во втором слое, в котором имеются только четыре квантовые ячейки. Поэтому данные элементы не могут проявлять высокие валентности, которые известны для их аналогов.

Представления Гейтлера и Лондона о механизме образования химической связи оказались чрезвычайно плодотворными и послужили основой для объяснения и приближенного расчета связи в более сложных молекулах. Эти представления были развиты в теорию химической связи, получившую название *метода валентных связей* (сокращенное обозначение ВС). Значительный вклад в создание и развитие метода валентных связей был внесен Слейтером и Полингом (США).

Основные положения метода валентных связей следующие:

1. Единичную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. При этом происходит перекрывание волновых функций электронов; между атомами возникает зона со значительной электронной плотностью. Это приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, т.е. к образованию связи.

2. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрытия волновых функций электронов, образующих связь, является наибольшей.

3. Из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

Исходя из этих положений метод валентных связей дает теоретическое обоснование направленности химической связи.

5. Объяснение направленной валентности. Атомы элементов второго и последующих периодов можно рассматривать, как состоящие из *остова*, содержащего внутренние слои, и *наружных валентных электронов*. В настоящее время известны приближенные выражения для волновых функций валентных электронов в различных атомах. Их широко применяют в квантовомеханических расчетах молекул. Однако для качественного и наглядного рассмотрения удобно упрощенно считать волновые функции $2s$ -, $2p$ -, $3d$ - и т.д. электронов одинаковыми по виду для всех атомов, такими же, как для атома водорода и водородоподобных ионов. Этим упрощением мы будем пользоваться в дальнейшем.

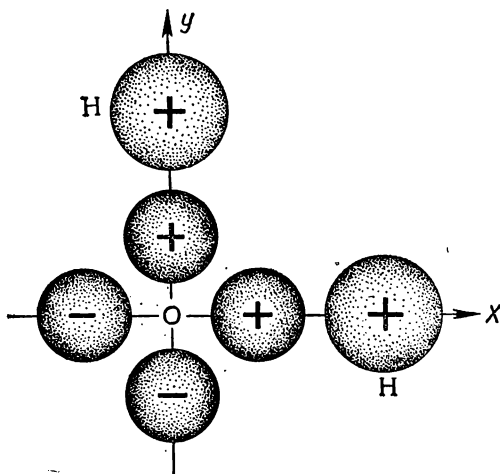


Рис. 70. Волновые функции атомов водорода и кислорода (схематическое изображение)

Квантовомеханическое объяснение направленности химических связей основано на учете формы различных орбиталей. Рассмотрение целесообразно провести на примерах, которые позволят понять в общих чертах существо дела. Начать удобно с молекул H_2O и NH_3 .

Молекула H_2O образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных p -электрона (см. стр. 159), которые занимают две орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют $1s$ -электроны. На рис. 70 показаны волновые функции неспаренных электронов в атомах кислорода и водорода (плюс и минус — знаки волновых функций). При сближении атома водорода с электроном, спин которого направлен противоположно спину одного из неспаренных p -электронов атома кислорода, эти электроны образуют общее электронное облако, связывающее атомы кислорода и водорода. При этом угол между связями должен быть близок к углу между облаками p -электронов, т.е. к 90° . Однако угол между связями в молекуле H_2O равен $104,5^\circ$, т.е. отличается от величины

90°, который можно было бы ожидать на основании приведенной схемы. Это можно объяснить двумя причинами:

1. Связь О—Н является полярной ковалентной связью — электроны сильнее оттянуты к атому кислорода (см. график электроотрицательностей, рис. 59). В результате этого у атомов водорода появляется некоторый положительный заряд; отталкивание этих зарядов приводит к увеличению угла между связями.

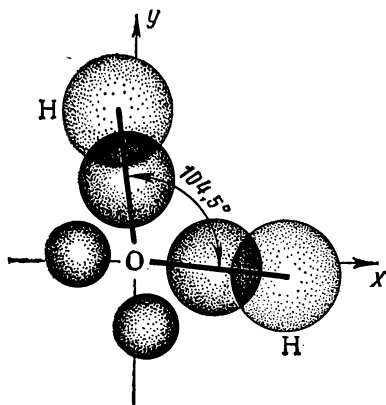


Рис. 71. Перекрывание волновых функций электронов при образовании молекулы H_2O

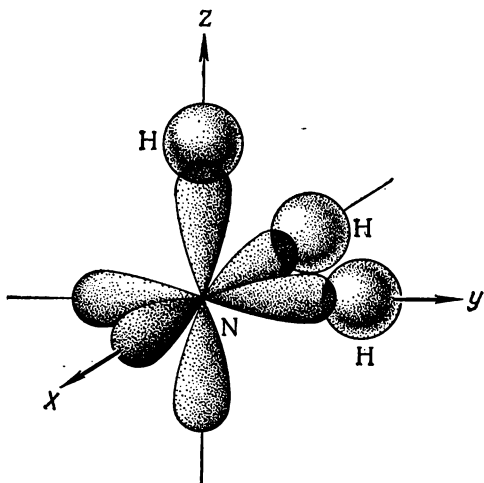


Рис. 72. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы NH_3

2. Электроны, принадлежащие двум связям О—Н в молекуле H_2O , имеют одинаково направленные спины. Это ведет к появлению сил отталкивания (аналогичное явление происходит при взаимодействии двух атомов He).

Рис. 71 схематически показывает перекрывание волновых функций электронов в молекуле H_2O .

Влияние указанных факторов будет меньше в молекуле аналога воды — сероводорода H_2S . В этом соединении связь менее полярна (см. график электроотрицательностей) и расстояние между атомами больше. Угол между связями в H_2S составляет 92°; в H_2Se он равен 91° (см. стр. 114).

Аналогично может быть найдена структура молекулы аммиака. Атом азота имеет три неспаренных p -электрона, орбитали которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Очевидно, в соответствии с требованиями метода валентных связей три связи N—H должны располагаться под углами друг к другу, близкими к 90°. Молекула NH_3 должна иметь форму пирамиды с атомом азота в вершине (рис. 72). Экспериментальное значение угла между связями в молекуле NH_3 равно 107,3°. Отличие от величины, даваемой приве-

денной схемой, обусловлено теми же причинами, что и в случае H_2O . Как и в предыдущем примере, влияние побочных факторов уменьшается при возрастании размера атома. В соединениях PH_3 , AsH_3 и SbH_3 углы между связями составляют соответственно 93,3°, 91,8° и 91,3°.

На основании изложенного можно сделать вывод, что связи, образованные p -орбиталями, если не принимать во внимание побочных факторов, располагаются под углом 90° друг к другу.

Более сложная картина имеет место при образовании связей атомом углерода. Как уже указывалось, этот атом в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами — одним s -электроном и тремя p -электронами.

Рассуждая аналогично, можно было бы ожидать, что атом углерода будет давать три связи, направленные под углом 90° друг к другу (p -электроны), и одну связь, образованную s -электроном, направление которой может быть произвольным, поскольку s -орбиталь имеет сферическую симметрию.

Связи, образованные p -электронами, должны быть более прочными, так как p -орбитали более вытянуты от ядра, чем s -орбиталь, и должны сильнее перекрываться с орбиталями других атомов, образующих связь с углеродом. Однако, как мы знаем, все связи углеродного атома равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет 109,5°).

Теоретическое объяснение этого факта было предложено Слейтером и Полингом. Они показали, что при истолковании и расчете химической связи несколько различных орбиталей, не очень сильно отличающихся по энергии, можно заменить тем же количеством одинаковых орбиталей, называемых *гибридными*. Волновая функция гибридной орбитали составляется из волновых функций рассматриваемых электронов, помноженных на некоторые коэффициенты. Так, при образовании четырех связей атомом углерода гибридные волновые функции электронов углерода выражают соотношениями вида

$$\psi_{\text{гир}} = a\psi_s + b\psi_{p_x} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_z}. \quad (\text{III.56})$$

Величины коэффициентов a , b , c и d находят из условий нормировки и других математических требований, предъявляемых к волновым функциям. Эти коэффициенты могут быть как положительными, так и отрицательными. Операция нахождения гибридных орбиталей аналогична замене вектора суммой его проекций на оси координат.

Известно, что если в атоме имеется две или более орбиталей с одинаковой энергией, то уравнению Шредингера удовлетворяет их линейная комбинация (см. стр. 35). При использовании понятия о гибридизации предполагают, что это приближенно справедливо и для орбиталей, энергия которых не равна, но различается не сильно. Волновые функции гибридных орбиталей представляют собой линейные комбинации орбиталей различных состояний электрона в рассматриваемом атоме. Разберем построение этих функций для наиболее простого случая — гибридизации двух орбиталей атома, скажем, s - и p_x -орбиталей.

Запишем выражения для двух гибридных волновых функций:

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_p \quad (\text{III.57})$$

и

$$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_p. \quad (\text{III.58})$$

Задача сводится к нахождению четырех коэффициентов: a_1 , a_2 , b_1 и b_2 . Для этого требуется четыре уравнения.

Два уравнения дают соотношения нормировки — гибридные волновые функции должны быть нормированы. Для первой орбитали имеем

$$\int \psi_1^2 dv = \int (a_1 \psi_s + b_1 \psi_p)^2 dv = 1,$$

отсюда

$$a_1^2 \int \psi_s^2 dv + 2a_1 b_1 \int \psi_s \psi_p dv + b_1^2 \int \psi_p^2 dv = 1.$$

В полученном выражении первый и последний интегралы равны единице, так как s - и p -волновые функции уже нормированы; второй интеграл равен нулю, так как эти функции ортогональны (см. стр. 36). Поэтому

$$a_1^2 + b_1^2 = 1. \quad (\text{III.59})$$

Аналогично для другой гибридной орбитали получаем

$$a_2^2 + b_2^2 = 1. \quad (\text{III.60})$$

Третье уравнение дает соотношение ортогональности — гибридные орбитали одного атома должны быть ортогональны, т.е.

$$\int \psi_1 \psi_2 dv = 0. \quad (\text{III.61})$$

Если бы это соотношение не выполнялось, то при рассмотрении химической связи пришлось бы учитывать не только перекрывание орбиталей различных атомов, но и перекрывание орбиталей одного атома друг с другом. Подставляя в (III.61) выражения (III.57) и (III.58), имеем

$$a_1 a_2 \int \psi_s^2 dv + a_2 b_1 \int \psi_s \psi_p dv + a_1 b_2 \int \psi_s \psi_p dv + b_1 b_2 \int \psi_p^2 dv = 0.$$

Как уже указывалось, первый и четвертый интегралы равны 1, а второй и третий — нулю, отсюда получаем

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0. \quad (\text{III.62})$$

Четвертое соотношение подсказывает опыт. Связи, для объяснения которых вводится представление о гибридизации, одинаковы, поэтому они должны образовываться эквивалентными орбиталями с одинаковым распределением электронной плотности. Это выражается условием

$$|a_1| = |a_2|; \quad |b_1| = |b_2|; \quad (\text{III.63})$$

две прямые черты указывают, что берется абсолютная величина.

Уравнениям (III.59), (III.60), (III.62) и (III.63) отвечают значения коэффициентов

$$a_1 = a_2 = b_1 = -b_2 = 1/\sqrt{2}.$$

Таким образом, гибридные волновые функции определяются уравнениями

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\psi_s + \psi_p), \quad (\text{III.64})$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\psi_s - \psi_p). \quad (\text{III.65})$$

Процедура нахождения гибридных орбиталей, составленных из большего числа волновых функций, аналогична, только более громоздка. Выражения для различных случаев гибридизации приведены в приложении 7.

На рис. 73 графически показано построение гибридных орбиталей согласно формулам (III.64) и (III.65) (плюс и минус — знаки волновой функции). Видно,

что при образовании двух гибридных орбиталей из s - и p -орбиталей оси симметрии гибридных электронных облаков располагаются под углом 180° друг к другу.

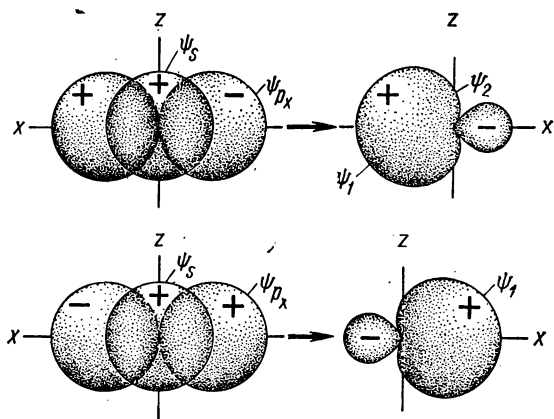


Рис. 73. Образование sp -гибридных орбиталей из s - и p -орбиталей

Гибридные волновые функции имеют небольшую величину по одну сторону от ядра и большую — по другую. Поверхность, изображающая гибридную функцию, представлена на рис. 74.

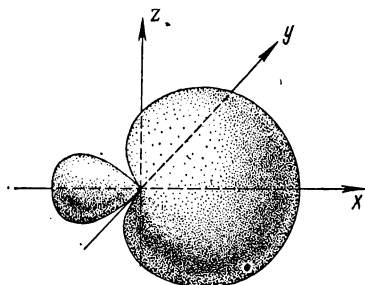


Рис. 74. Поверхность гибридной волновой функции

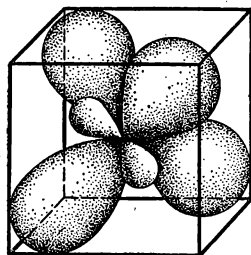


Рис. 75. Пространственное расположение гибридных электронных облаков атома углерода

Четыре гибридные орбитали атома углерода расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу — они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. На рис. 75 показана форма электронных облаков для гибридных орбиталей углеродного атома. Как видно из рис. 74 и 75, гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра. Это обуславливает гораздо более сильное пере-

крывание таких орбиталей с орбиталями электронов, принадлежащих другим атомам, чем перекрывание орбиталей s - и p -электронов. В соответствии с третьим положением метода валентных связей это приводит к образованию более прочной связи. Поэтому гибридизация вызывает образование более устойчивых молекул. Гибридизации способствует также то обстоятельство, что электроны в многоэлектронных атомах взаимно отталкиваются и стремятся двигаться таким образом, чтобы быть возможно дальше друг от друга. Этому условию более соответствуют гибридные орбитали, чем негибридизованные.

На рис. 76 схематически показана перегруппировка электронных облаков атома углерода при образовании гибридных орбиталей.

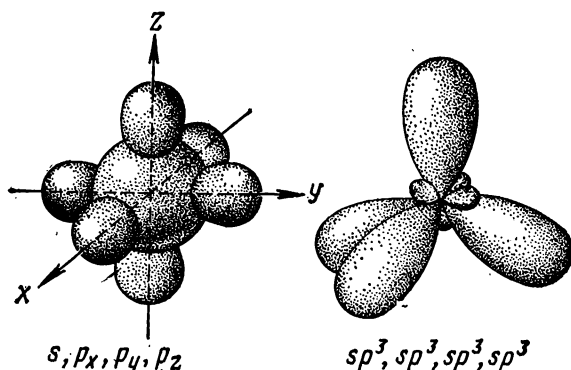


Рис. 76. Схема, показывающая перераспределение электронной плотности при образовании гибридных орбиталей

Таким образом, при образовании соединений различные орбитали валентных электронов атома углерода — одна s -орбиталь и три p -орбитали — превращаются в четыре одинаковые гибридные sp^3 -орбитали (читается «эс пе три»). Этим объясняется равноценность четырех связей углеродного атома в соединениях CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и т. п. и их направленность под одинаковыми (тетраэдрическими) углами друг к другу.

Гибридизация орбиталей валентных электронов характерна не только для соединений углерода. Необходимость в использовании понятия о гибридизации возникает всякий раз, когда несколько связей образуются электронами, которые в атомах принадлежат к различным оболочкам, не очень сильно отличающимся по энергии (значительное различие энергий электронов препятствует гибридизации).

Ниже рассмотрены примеры различных видов гибридизации s - и p -орбиталей.

Гибридизация одной s - и одной p -орбитали (sp -гибридизация) происходит при образовании галогенидов бериллия, а также цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в нормальном состоянии имеют на внешнем слое два спаренных s -электрона. В результате возбуждения один из s -электронов переходит в p -состояние — появляется два неспаренных электрона, один из которых s -электрон, а другой p -электрон. При возникновении химической связи эти две различные орбитали преобразуются в две одинаковые гибридные орбитали (sp -орбитали), направленные под углом 180° друг к другу, — две связи име-

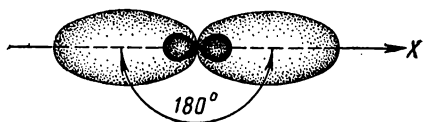


Рис. 77. Расположение электронных облаков при sp -гибридизации

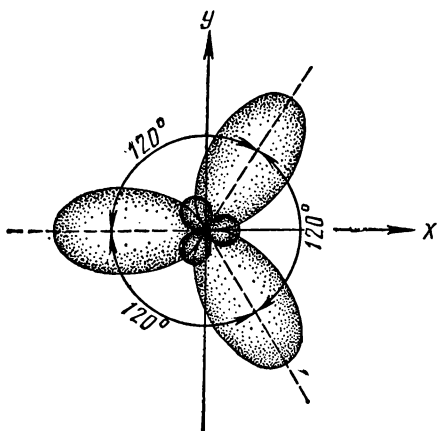


Рис. 78. Расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации

ют противоположное направление (рис. 77). Экспериментальное определение структуры молекул BeX_2 , ZnX_2 , CdX_2 , HgX_2 (X — галоген) показало, что эти молекулы являются линейными и обе связи металла с атомами галогена имеют одинаковую длину.

Гибридизация одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) имеет место при образовании соединений бора. Как уже указывалось (см. стр. 158), возбужденный атом бора обладает тремя неспаренными электронами — одним s -электроном и двумя p -электронами. Из этих орбиталей образуются три эквивалентные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 78). Действительно, как показывают экспериментальные исследования, молекулы таких соединений бора, как BX_3 (X — галоген), $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ — триметилбор, $\text{B}(\text{OH})_3$ — борная кислота, имеют плоское строение. При этом три связи бора в указанных молекулах одинаковой длины и расположены под углом 120° друг к другу.

Этот результат показывает преимущество квантовомеханических представлений по сравнению со старой структурной теорией. С точки зрения этой теории между связями в соединениях



нет какого-либо качественного отличия. Однако первая молекула плоская, а вторая имеет форму пирамиды с атомом азота в вер-

шине. (Поэтому, в частности, они отличаются по полярности: $\mu_{\text{BCl}_3} = 0$, $\mu_{\text{NCl}_3} \neq 0$). Как видно из вышеизложенного, современная теория химической связи дает четко сформулированное объяснение этому факту и позволяет предвидеть другие аналогичные закономерности. Таким образом, квантовая химия, кроме расчета свойств молекул, создает новую систему понятий — дает новый химический язык, который дополняет и развивает положения теории химического строения А. М. Бутлерова.

Гибридизация одной s - и трех p -орбиталей (sp^3 -гибридизация), как уже указывалось, объясняет валентности углеродного атома. Образование sp^3 -гибридных связей характерно также и для аналогов углерода — кремния и германия; валентности этих элементов также имеют тетраэдрическую направленность. Может возникнуть вопрос — если гибридные орбитали обеспечивают большую концентрацию электронного облака между ядрами и, следовательно, более прочную связь, то почему они не возникают в H_2O и NH_3 ? На данный вопрос следует ответить, что направленность связей в этих соединениях также можно объяснить sp^3 -гибридизацией. Такой подход является даже более точным, чем изложенный на стр. 161 и 162. Не следует, однако, забывать, что оба подхода являются приближенными. При образовании молекулы H_2O атом кислорода может приобретать конфигурацию наружного слоя $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3 \psi_4$ где ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 — sp^3 -гибридные волновые функции; верхние индексы указывают количество электронов, занимающих данную орбиталь. Таким образом, две из четырех гибридных орбиталей атома кислорода заняты неспаренными электронами и могут образовать химические связи: угол между этими связями должен составлять $109,5^\circ$. Это значение ближе к экспериментальному ($104,5^\circ$), чем величина 90° , даваемая схемой, рассмотренной на стр. 161. Однако если на стр. 161—162 пришлось объяснять отклонение теоретической величины от экспериментальной для молекулы H_2O , то здесь нужно объяснить, почему углы между связями у аналогов воды H_2S , H_2Se и H_2Te заметно отличаются от $109,5^\circ$. Это объясняется действием ряда факторов. В частности, в соединениях, содержащих большие атомы, связь слабая и выигрыш энергии в результате образования связи гибридными орбиталями не компенсирует некоторое возрастание энергии s -электронов, обусловленное их переходом на sp^3 -гибридные орбитали. Это препятствует гибридизации. Кроме того, как показали точные расчеты, при образовании связи Э—Н $2s$ -орбитали кислорода (и азота) сильнее перекрываются с $1s$ -орбиталями водорода, чем $2p$ -орбитали. Для аналогов кислорода, наоборот, сильнее перекрываются p -орбитали. Это обуславливает больший вклад s -состояний (гибридизацию) в образование химической связи в молекуле H_2O , чем в ее аналогах. Поэтому валентные углы в H_2S , H_2Se и H_2Te близки к 90° .

Аналогично при помощи понятий об sp^3 -гибридизации объясняется структура молекулы NH_3 . Электронное строение этой молекулы мо-

жет быть выражено схемой

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$$

Валентные электроны атома азота займут четыре sp^3 -гибридные орбитали. На трех из них расположится по одному электрону; эти орбитали образуют связи с атомами водорода. Четвертая орбиталь будет занята двумя электронами, не образующими химической связи. Как показывают исследования, дипольный момент аммиака обусловлен в основном этой неподеленной парой электронов.

Вклад неподеленной пары в дипольный момент молекулы можно показать сравнением величин μ для NH_3 и NF_3 . Структура этих молекул аналогична. Связь N—F более полярна, чем связь N—H (см. график электроотрицательностей, рис. 59). Принимая это во внимание, можно было бы думать, что μ_{NF_3} будет больше μ_{NH_3} . Однако в действительности наблюдается обратное: $\mu_{NH_3} = 1,48$ D, а $\mu_{NF_3} = 0,24$ D. Данный факт объясняется тем, что направление дипольного момента связей N—H и N—F различное; в первом случае атом азота заряжен отрицательно, во втором — положительно. В молекуле NH_3 суммарный момент связей и момент неподеленной пары имеют одинаковое направление, они складываются; в NF_3 направление этих моментов противоположное и они вычитаются. Вследствие этого дипольный момент NF_3 имеет небольшую величину.

Согласно изложенным представлениям валентные углы H—N—H в молекуле NH_3 должны быть равны $109,5^\circ$, что близко к экспериментальному значению $107,3^\circ$. Отклонение углов между связями от этой величины у аналогов аммиака PH_3 , AsH_3 и SbH_3 обусловлено теми же причинами, что и для аналогов H_2O .

Гибридная не исчерпывается рассмотренными случаями. Возможны и другие типы гибридизации, в частности гибридизация с участием d -орбиталей (см. стр. 219).

6. Одинарные, двойные и тройные связи. Обсуждение данного вопроса удобно начать с рассмотрения связей в молекуле N_2 .

Атом азота, обладающий конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$, имеет три p -орбитали, расположенные во взаимно перпендикулярных направлениях — по осям x , y и z . Предположим, что два атома азота приближаются друг к другу, двигаясь в направлении оси y . Тогда при достаточном сближении две $2p_y$ -орбитали перекроются, образуя общее электронное облако, расположенное вдоль оси, соединяющей ядра атомов. Связь, образованная электронным облаком, имеющим максимальную плотность на линии, соединяющей центры атомов, называется σ -связью.

Посмотрим, что будет происходить с другими неспаренными электронами атомов азота. На рис. 79 изображены поверхности волновых функций $2p_z$ -электронов атомов азота. Как видно, волновые функции перекрываются, но это перекрывание имеет иной вид, чем то, которое происходит при образовании σ -связи. В данном случае образуются две области перекрывания, которые расположены по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов; при этом плоскость, проходящая через координаты z и y , является плоскостью симметрии областей перекрывания. Связь, образованная электронами, орбитали которых дают наибольшее пере-

крывание по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называется π -связью.

Очевидно, что два $2p_x$ -электрона атомов азота образуют вторую π -связь, которая расположена около плоскости, проходящей через координаты y и x .

Таким образом, в молекуле азота имеются три химические связи, однако эти связи неодинаковы: одна из них σ -связь, а две другие — π -связи; три черточки, которыми старая структурная теория обозначала связи в молекуле N_2 , оказываются неравноценными.

Рассмотрим теперь химическую связь в некоторых соединениях углерода.

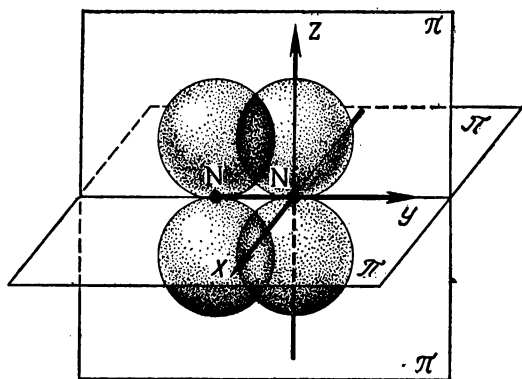


Рис. 79. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле N_2

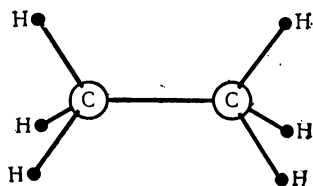


Рис. 80. Строение молекулы C_2H_6

На рис. 80 изображено строение молекулы этана C_2H_6 . Четыре связи атомов углерода в этом соединении образованы гибридными sp^3 -орбиталями, которые расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу. Все связи в молекуле C_2H_6 одинарные, все они являются σ -связями.

Электронное облако σ -связи, расположенное вдоль оси, соединяющей центры атомов, имеет цилиндрическую симметрию относительно этой оси. Поворот одного из атомов вокруг данной оси не изменит распределения электронной плотности в σ -связи и, следовательно, его можно осуществить, не разрывая и не деформируя данную связь. Изложенное объясняет давно известный химикам факт возможности свободного вращения атомов вокруг связи $C-C$, обуславливающий отсутствие *цис* — *транс*-изомерии у производных этана и других органических соединений с одинарной связью между атомами углерода.

Разберем теперь связь в молекуле этилена C_2H_4 . Рассмотрение различных возможных вариантов образования связей в данной молекуле показывает, что наибольшее перекрывание орбиталей, а следовательно, система с наименьшей потенциальной энергией возникает, когда одна s -орбиталь и две p -орбитали атомов углерода образуют три sp^2 -гибридные орбитали, а третья — p -орбиталь — остается «чистой» p -орбиталью. Схема образующихся в этом случае связей представлена на рис. 81.

Как мы уже знаем (см. стр. 167), при sp^2 -гибридизации электронные облака расположены в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Эти гибридные орбитали образуют три π -связи — одну связь $C-C$ и две связи $C-H$, которые лежат в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Экспериментальное исследование показывает, что молекула C_2H_4 действительно имеет плоское строение. Очевидно, что оставшиеся негибризованными p -орбитали атомов углерода образуют π -связь. Ввиду стремления электронов разных связей избегать друг друга (см. стр. 162) π -связь расположится в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой лежат σ -связи (рис. 81). Такое расположение связей отвечает минимальной энергии молекулы, т.е. устойчивому ее состоянию.

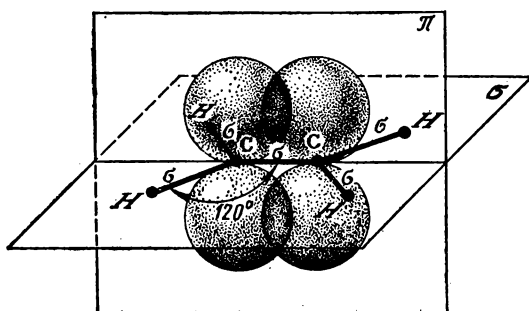
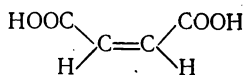


Рис. 81. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_2H_4

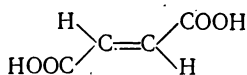
Таким образом, две связи между атомами углерода в молекуле этилена неодинаковы: одна из них σ -связь, а другая — π -связь. Это объясняет особенности двойной связи в органических соединениях. Перекрывание орбиталей в случае образования π -связи между атомами углерода меньше, и зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядер, чем при образовании σ -связи. Поэтому π -связь менее прочна, чем σ -связь. Ввиду меньшей прочности π -связей между атомами углерода по сравнению с σ -связями энергия двойной связи $C=C$ меньше удвоенной энергии одинарной связи $C-C$ (см. табл. 11); поэтому образование из двойной связи двух одинарных σ -связей приводит к выигрышу энергии, что и объясняет ненасыщенный характер органических соединений с двойной связью.

π -Связь в отличие от σ -связи не обладает цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей центры атомов. Поэтому поворот одного из атомов вокруг данной оси приведет к изменению конфигурации электронных облаков. Как видно из рис. 81, при повороте атома на 90° π -связь разорвется (σ -связь при этом останется без изменений). Поскольку разрыв π -связи требует значительной затраты энергии, свободное вращение вокруг связи $C-C$ в молекуле C_2H_4 невозможно; это, как известно, проявляется в существовании *цис* — *транс*-изомерии производных этилена. С другой стороны, при значительных энер-

гетических воздействиях на молекулу (например, при нагревании вещества) возможен разрыв π -связи, поворот одного из атомов углерода вокруг σ -связи на 180° и вторичное образование π -связи. В результате этого происходит превращение *цис*-изомера в *транс*-изомер. Подобные факты хорошо известны. Например, *цис*-изомер — малеиновая кислота — при нагревании превращается в *транс*-изомер — фумаровую кислоту:

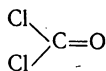


малеиновая кислота

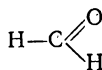


фумаровая кислота

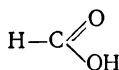
sp^2 -Гибридизация, которая определяет направленность химических связей в этилене, имеет место также и в других молекулах, где атом углерода связан с тремя другими атомами или группами; например, в соединениях



хлорокись
углерода
(фосген)



муравьиный
альдегид



муравьиная
кислота

связи такого атома углерода расположены в одной плоскости и угол между ними близок к 120° .

На рис. 82 схематически изображено расположение связей в молекуле ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$. В данном случае только два электрона углеродного атома образуют гибридные орбитали — происходит sp -гибридизация. Две sp -гибридные орбитали располагаются под углом 180° друг к другу; эти орбитали образуют σ -связь между атомами углерода и связи $\text{C}-\text{H}$. Молекула C_2H_2 имеет линейную структуру. Две p -орбитали атома углерода, оставшиеся негибридизованными, располагаются под углом 90° друг к другу. Эти орбитали образуют две π -связи, электронные облака которых располагаются около двух взаимно перпендикулярных плоскостей.

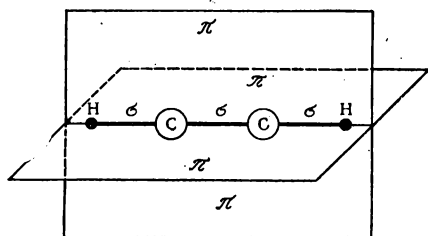
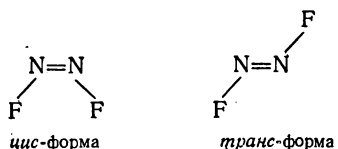


Рис. 82. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_2H_2

Вследствие того, что валентности атомов углерода, не участвующие в образовании тройной связи, направлены под углом 180° друг к другу, для соединений углерода с тройной связью в отличие от соединений с двойной связью невозможна *цис* — *транс*-изомерия.

Не следует, однако, думать, что для соединений общей формы A_2B_2 *цис* — *транс*-изомерия в принципе невозможна. Все зависит от природы химической связи. Так, дифтордиазин N_2F_2 существует в

двух изомерных формах:



В данном случае молекула нелинейна, а связь между атомами азота двойная, свободное вращение вокруг такой связи невозможно; эти факторы обуславливают существование *цис* — *транс*-изомерии.

Связи С—Н в ацетилене, образованные *sp*-гибридными орбиталями, сильно отличаются по своим свойствам от связей С—Н в насыщенных углеводородах, возникающих из *sp*³-орбиталей. Так, например, водород в ацетилене довольно легко замещается на металл, в частности, при пропускании C_2H_2 в растворы, содержащие Cu^+ , выпадает осадок ацетилида меди Cu_2C_2 .

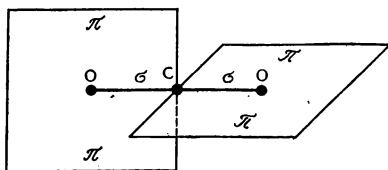
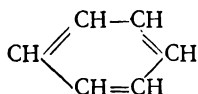


Рис. 83. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле CO_2

sp-Гибридизация имеет место также в молекуле двуокиси углерода CO_2 (рис. 83). Две *sp*-гибридные орбитали углерода образуют две σ -связи с атомами кислорода, а оставшиеся негибридизованными *p*-орбитали углерода дают с двумя *p*-орбиталями атомов кислорода π -связи, которые располагаются перпендикулярно друг к другу. Изложенное объясняет линейное строение молекулы CO_2 .

Особый вид химической связи осуществляется в молекуле бензола:



В данной молекуле каждый атом углерода соединен с тремя атомами — двумя атомами С и одним Н. Как и при образовании этилена и других рассмотренных выше молекул, в которых атомы углерода имеют трех соседей, в данном случае происходит *sp*²-гибридизация. Три гибридные орбитали образуют три σ -связи — две с атомами С и одну с Н, которые расположены в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Этим объясняется плоское строение молекулы C_6H_6 , имеющей форму правильного шестиугольника. Орбитали негибридизованных *p*-электронов в C_6H_6 , так же как и в C_2H_4 , расположены перпендикулярно плоскости молекулы. На рис. 84 изображены поверхности волновых функций *p*-электронов атомов углерода в молекуле бензола. Как видно, каждая *p*-орбиталь перекрывается с другими *p*-орбиталями с двух сторон. Мы знаем, что перекрывание орбиталей двух атомов дает возможность электронам бывать около обоих атомов. Поскольку в молекуле C_6H_6 все *p*-орбитали перекрываются друг с другом, каждый *p*-

электрон в этой молекуле может бывать около любого из атомов углерода. π -Связи в молекуле бензола одинаково связывают все углеродные атомы; при этом невозможно указать, каким атомам принадлежит каждая из трех пар электронов, образующих π -связи в молекуле C_6H_6 , — в данной молекуле π -связи являются *делокализованными*. π -Электроны в молекуле C_6H_6 передвигаются вдоль кольца углеродных атомов, не встречая сопротивления, подобно тому, как это происходит в некоторых металлах при очень низкой температуре, когда возникает явление *сверхпроводимости*.

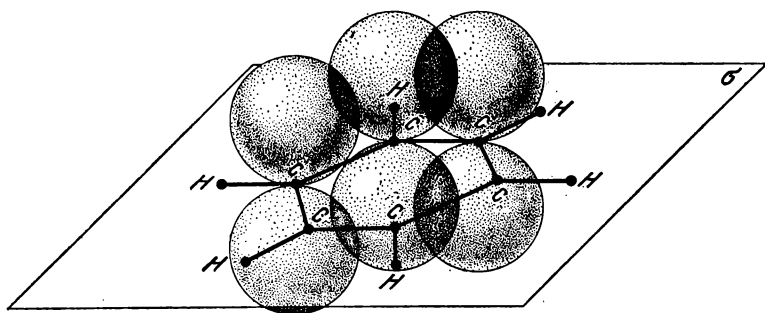


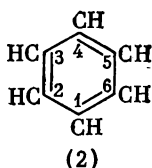
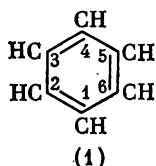
Рис. 84. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_6H_6 (чтобы не загромождать чертеж, показаны только три p -орбитали)

Возможность движения электронов в молекуле C_6H_6 около всех углеродных атомов приводит к уменьшению их кинетической энергии, следовательно, к увеличению прочности связи. Это объясняет химические свойства бензола, который значительно менее склонен к реакциям присоединения, чем этилен и другие непредельные углеводороды.

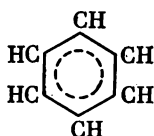
Делокализацией электронов объясняются также свойства производных бензола. При замене одного из атомов водорода в молекуле C_6H_6 на какую-либо группу последняя оказывает сильное влияние на вероятность попадания следующего заместителя в одно из возможных положений — *орто*-, *мета*- или *пара*-. Велико и взаимное воздействие нескольких функциональных групп в ароматических соединениях. Все это объясняется распространением возмущения электронного облака около одного из атомов углерода на все бензольное кольцо. Благодаря делокализации валентных электронов являются сравнительно устойчивыми свободные радикалы, подобные трифенилметилу (см. стр. 102).

Так как π -связи в молекуле C_6H_6 являются делокализованными, очевидно, что используемые при элементарном изложении структурные формулы, с двойными связями не отражают реального электронного строения этой молекулы. Истинное строение молекулы C_6H_6 является промежуточным между двумя вариантами, выражаемыми следующими

структурными формулами:



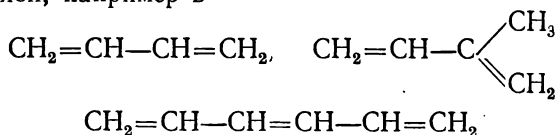
Поскольку три пары π -электронов, которые в структурной формуле обозначаются черточками, показывающими двойную связь, распределены равномерно между всеми атомами углерода, то изображением молекулы C_6H_6 , более соответствующим действительности, является



Здесь пунктиром показаны делокализованные π -связи. Интересно отметить, что к выводу о нелокализации двойных связей в молекуле C_6H_6 и целесообразности выражения ее строения только что приведенной формулой немецкий химик Тиле пришел еще в 1899 г. (т.е. вадолго до разработки квантово-механической теории химической связи) на основании анализа поведения бензола в различных реакциях.

О том, что связи в молекуле C_6H_6 по своему характеру являются промежуточными между одинарными и двойными, свидетельствует тот факт, что, как видно из рис. 85, их длина, равная $1,40 \text{ \AA}$, лежит между длинами одинарной и двойной связей, составляющими соответственно $1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и $1,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Образование делокализованных электронных пар характерно не только для молекулы бензола, но также и для многих других органических молекул, где в углеродной цепи расположено рядом несколько атомов углерода, каждый из которых имеет по одному электрону, не участвующему в образовании σ -связи, например в



В этих структурах, которые приведены в традиционном написании, двойные связи чередуются с одинарными — имеется, как говорят,

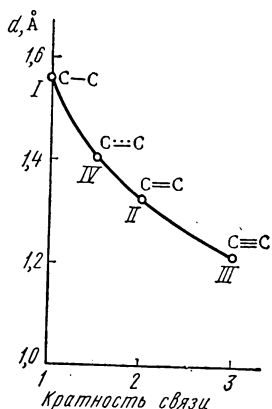


Рис. 85. Зависимость между длинами связей и их кратностью:

I — этан; II — этилен; III — ацетилен; IV — бензол

система сопряженных двойных связей. Так же, как и в молекуле C_6H_6 , облака негибризованных p -электронов всех атомов углерода в такой системе связей перекрываются, и электроны могут свободно передвигаться вдоль цепи этих атомов.

Как уже указывалось выше (см. стр. 30), движение π -электронов в системе сопряженных двойных связей сходно с движением частиц в одномерном потенциальном ящике. С помощью этой простой квантово-механической модели во многих случаях может быть достаточно точно рассчитан спектр соединений, содержащих сопряженные двойные связи. Примеры таких расчетов приведены в приложении 9.

Как уже отмечалось (стр. 175), ни первая (1), ни вторая (2) структурные формулы (валентные схемы) не отражают свойств бензола, т.е. не отвечают действительному строению его молекулы. Пусть этим структурам соответствуют волновые функции ψ_1 и ψ_2 . Сказанное выше означает, что ни ψ_1 , ни ψ_2 , каждой из которых отвечают локализованные связи, не описывает молекулу бензола, характеризующуюся наличием делокализованных π -связей. Лучшим приближением будет линейное сочетание ψ_1 и ψ_2 :

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (\text{III.66})$$

предполагающее равенство длин всех связей. Каждому из слагаемых в смешанной волновой функции ψ соответствует предельная (невозмущенная) структура (1) или (2).

Так как предельные структуры (1) и (2) отличаются лишь перестановкой одинарных и двойных связей, то $c_1 = c_2$; функции ψ соответствует меньшее значение энергии, т.е. мы приближаемся к результатам точного решения уравнения Шредингера.

Результат окажется еще более точным, если вместо двух ввести в расчет пять валентных схем, прибавив к (1) и (2) следующие три (структурные формулы Дюара):



В этом случае смешанная волновая функция примет вид

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 + c_5 \psi_5, \quad (\text{III.67})$$

где ψ_3 , ψ_4 и ψ_5 — волновые функции для схем с диагональными связями; очевидно, $c_3 = c_4 = c_5$, т.е. в (III.67) входят лишь два значения коэффициентов. Правда, энергия электронных состояний, отвечающих структурам (3), (4) и (5), выше чем структур (1) и (2) (так как в структурах Дюара одна из π -связей слабее остальных). Поэтому их вклад в величину ψ будет меньше, чем вклад первых двух структур. Это означает, что в первом приближении можно не принимать во внимание ψ_3 , ψ_4 и ψ_5 , ограничиваясь ψ_1 и ψ_2 .

Рассмотренный на примере бензола способ расчета химической связи в молекулах получил название *метода наложения валентных схем (теории резонанса)*. Здесь используют волновые функции вида

$$\psi = \sum c_i \psi_i, \quad (\text{III.68})$$

причем в каждой из слагаемых ψ_i отвечает определенному расположению связей в молекуле. С помощью вариационного метода можно вычислить энергию молекулы. Каждая из ψ_i входит в (III.68) с тем большим коэффициентом c_i (или, как принято говорить, с тем большим «весом»), чем меньше энергия соответствующей ей структуры.

Разумеется, метод наложения валентных схем, использующий различные варианты представления волновой функции электронов в молекуле, например, для C_6H_6 — менее точный (III.66) и более точный (III.67), является лишь математическим приемом. Истинное распределение электронной плотности в молекуле, находящейся в данном энергетическом состоянии, вполне определенное и единственное, никаких изменений в нем не происходит. Поэтому неправильно было бы считать, что бензол содержит смесь молекул, находящихся в пяти различных состояниях, или что структура молекул, определяющая свойства этого соединения, является наложением (резонансом) пяти реально существующих структур. Наложение валентных схем нельзя считать физическим явлением. Это способ квантовомеханического рассмотрения состояния электронов, движение которых не локализовано около определенной пары атомов. Данный прием используется только в методе валентных связей и не фигурирует в другой квантовохимической теории — методе молекулярных орбиталей, который мы рассмотрим в дальнейшем.

Поэтому было бы неправильным вкладывать в наложение валентных схем представление о действительном существовании этих структур, непрерывно переходящих друг в друга, говорить о том, что наложение этих структур стабилизирует молекулу, обуславливает ее свойства и даже существование (причем за отдельные свойства ответственны отдельные предельные структуры).

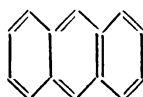
Проведение расчетов с помощью метода валентных схем для сложных молекул сопряжено с большими математическими и вычислительными трудностями. Если n — число делокализованных электронов в молекуле, то число независимых валентных схем, которые следует учитывать в расчете, будет равно

$$n! / \left[\frac{n}{2} ! \left(\frac{n}{2} + 1 \right) ! \right].$$

Поэтому, например, для нафталина оно будет равно 42, а для антрацена



нафталин



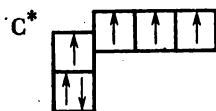
антрацен

достигает 429. Вычисления в таких случаях очень сложны и не могут быть выполнены без большого числа допущений, что резко снижает достоверность полученных результатов.

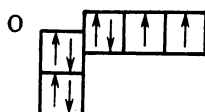
В период «увлечения» теорией резонанса (40-е и 50-е годы) многие химики без каких-либо квантовомеханических обоснований выбирали из набора валентных схем те, которые, как им казалось, более соответствуют свойствам данного вещества, и утверждали, что химическое поведение вещества определяется данной структурой. Естественно, что для объяснения одних реакций одного и того же вещества приходилось пользоваться одними валентными схемами, а для других — другими. Это часто приводило к путанице и недоразумениям.

Резко возрастающая с увеличением числа атомов в молекуле сложность расчетов по методу валентных связей явилась одной из причин, вызвавших усиленную разработку других способов квантовомеханической трактовки химической связи.

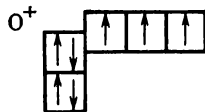
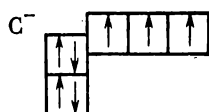
7. Донорно-акцепторная связь. Рассмотрим теперь химическую связь в молекуле оксида углерода CO. Распределение электронов по квантовым ячейкам в возбужденном атоме углерода



и в атоме кислорода



таково, что возможно образование двух химических связей — в атоме кислорода имеются два неспаренных электрона. Однако при переходе одного электрона от кислорода к углероду в образовавшихся ионах C^- и O^+ будет по три неспаренных электрона:



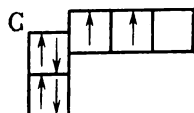
Эти ионы имеют такую же электронную конфигурацию, как атом азота (см. стр. 159); при соединении ионов C^- и O^+ возникнет тройная связь, аналогичная связи в молекуле N_2 . Очевидно, тройная связь более прочна, чем двойная; ее образование приведет к состоянию с более низкой потенциальной энергией. Поэтому можно ожидать, что в молекуле CO осуществляется именно эта связь. Действительно, как видно, физические свойства азота и окиси углерода весьма близки.

Свойства окиси углерода и азота

	CO	N_2
Межъядерное расстояние, Å	1,13	1,09
Силовая постоянная, дин/см	$18,7 \cdot 10^5$	$22,4 \cdot 10^5$
Энергия ионизации, эВ	14,1	15,6
Энергия разрыва связи, ккал/моль	256	225
Температура плавления, К	66	63
Температура кипения, К	83	78
Плотность в жидком состоянии, г/см ³	0,793	0,796

Это говорит в пользу высказанного предположения о характере связи в молекуле CO .

Возможен несколько иной ход рассуждений, приводящий к тому же результату. Невозбужденный атом углерода



имеет два неспаренных электрона, которые могут образовать две общие электронные пары с двумя неспаренными электронами атома кислорода. Однако имеющиеся в атоме кислорода два спаренных p -электрона могут образовать третью химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная квантовая ячейка, которая может принять эту пару электронов. Х и м и ч е с к а я с в я з ь о б у с -

ловленная парой электронов, принадлежащей до образования связи одному из атомов, называется донорно-акцепторной связью. Для обозначения этого типа связи используются также термины *семиполярная* или *координационная связь*. Атом, поставляющий электронную пару, называют *донором*, а атом, к которому эта пара перемещается, — *акцептором*. Смещение электронной пары делает связь полярной; этим объясняется происхождение термина *семиполярная* («наполовину полярная»).

В формулах донорно-акцепторная связь обозначается знаками $+$ и $-$ у соответствующих атомов ($C \equiv O^+$), которые показывают, что электронная пара сдвигается к одному из атомов, или стрелкой $C \rightleftharpoons O$, которая также показывает сдвиг электронной пары.

Нужно отметить, что приведенная схема химической связи в молекуле CO является лишь первым приближением. Переход одной электронной пары атома кислорода в совместное обладание с атомом углерода должен был бы сделать молекулу сильно полярной. Однако дипольный момент CO очень мал, он равен 0,12 D. В рамках приведенной схемы это можно объяснить некоторым сдвигом образующих связь электронных пар к атому кислорода. Ниже (стр. 192) дано более точное описание молекулы CO, также приводящее к выводу, что связь в этой молекуле тройная.

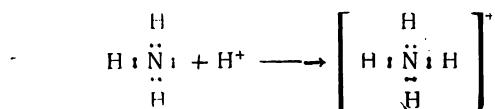
Рассмотрим еще несколько примеров молекул, содержащих донорно-акцепторную связь.

H

Молекула NH_3 имеет электронное строение $H:\ddot{N}:.$ В ней три

H

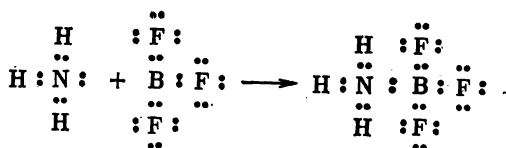
электронные пары образуют связи $N-H$, а четвертая пара внешних электронов принадлежит только атому азота. Она может дать связь с ионом водорода; в результате образуется ион аммония:



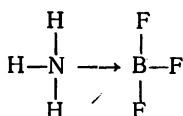
Таким образом, азот в ионе NH_4^+ является четырехвалентным. Следует подчеркнуть, что в ионе аммония все четыре связи равноценны — электронная плотность равномерно распределена между ними.

Здесь уместно обратить внимание на то, что за счет свободной электронной пары дипольный момент аммиака больше вычисленного; если исходить только из смещения электронных пар полярных связей $N-H$ (в еще большей степени это относится к молекуле H_2O , в которой у кислорода две неподеленные электронные пары). Игнорирование неподеленных пар может даже привести к неправильному направлению вектора μ .

Молекула аммиака может присоединять также и другие частицы, способные принимать электронную пару, например BF_3 :

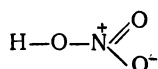
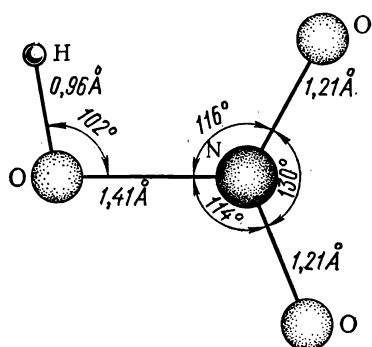


В соединении



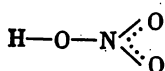
как азот, так и бор являются четырехвалентными.

Четырехвалентный азот также содержится в азотной кислоте, формула которой может быть записана так:



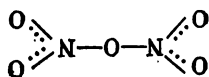
В результате перехода одного из электронов атома азота к атому кислорода в атоме азота появляются четыре неспаренных электрона, которые могут дать четыре химических связи. Так как атомы кислорода, связанные только с азотом, одинаковы, то и возможность перехода электронов к каждому из них также является одинаковой. Поэтому запись

Рис. 86. Структура молекулы азотной кислоты



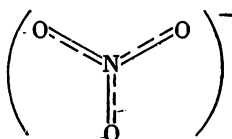
показывающая, что четвертая связь разделена поровну между двумя атомами кислорода, более точно выражает строение HNO_3 , чем предыдущая формула. Молекула HNO_3 имеет структуру, изображенную на рис. 86. Как видно, строение молекулы находится в соответствии с приведенной выше формулой: связи $\text{N}=\text{O}$ имеют одинаковую длину и короче, чем связь $\text{N}-\text{O}$.

Молекула N_2O_5 в изолированном состоянии (в парах) имеет строение

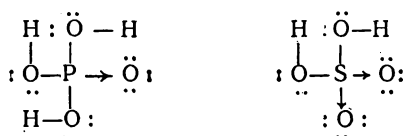


аналогичное строению HNO_3 . Кристаллическая полупятиокись азота — ионное соединение, имеющее строение $(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3)^-$, — это нитрат нитрония. Здесь оба атома азота также четырехвалентны.

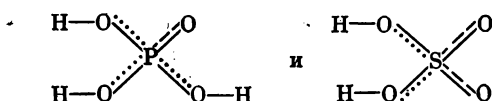
В ионе $(\text{NO}_3)^-$ делокализованные π -связи равномерно распределяются между всеми атомами кислорода:



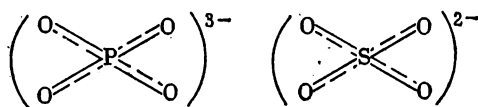
Донорно-акцепторная связь осуществляется также в H_2SO_4 и H_3PO_4 ; электронное строение этих молекул может быть записано так:



Однако атомы серы и фосфора в отличие от атома азота имеют во внешнем слое свободные d -орбитали, которые в известной мере заполняются неподеленными электронными парами атомов кислорода. Таким образом, связи серы и фосфора с кислородом средние между одинарными и двойными; их электронное строение лучше передают формулы



Эффективные заряды на атомах кислорода и вклад этих атомов в образование π -связей будут различаться в зависимости от того, соединены они с водородом или не соединены. Это различие показано точечным и штриховым пунктиром. В ионах $(\text{PO}_4)^{3-}$ и $(\text{SO}_4)^{2-}$, имеющих тетраэдрическое строение, π -связи равноценны; это может быть выражено структурными формулами



Сказанное относится и к другим кислородсодержащим кислотам элементов третьего и следующих за ним периодов. Что касается азота, то он не может быть пятивалентным. Очевидно, невозможность проявлять ковалентность, равную номеру группы, характерна и для других следующих за азотом элементов — кислорода и фтора — в связи с отсутствием в их внешнем электронном слое d -ячеек.

Следует отметить, что традиционное структурное изображение молекул, будучи очень полезным для представления пространственной последовательности соединения атомов, часто весьма неточно показывает электронное строение. Во многих случаях его особенности вообще невозможно выразить при помощи валентных штрихов. Акту-

альной задачей являются поиски удобных и наглядных способов изображения химической связи, дающих больше информации об электронном строении, чем обычные структурные формулы.

8. Связь в электронодефицитных молекулах. Существуют молекулы, в которых меньше электронов, чем это необходимо для образова-

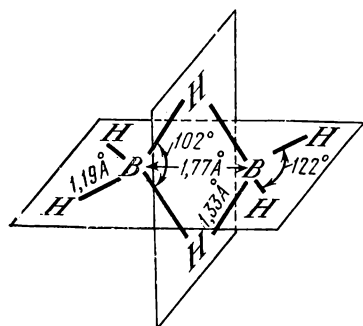
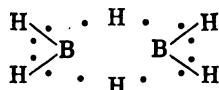


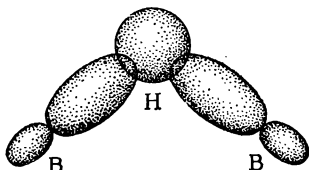
Рис. 87. Строение диборана

ния двухэлектронных связей. В качестве примера рассмотрим молекулу диборана B_2H_6 . Казалось бы, она должна иметь этаноподобную структуру. Однако в отличие от молекулы C_2H_6 в B_2H_6 лишь двенадцать валентных электронов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемой молекуле атомы водорода неравноценны: четыре из них легко замещаются (например, на группы CH_3), а замещение остальных двух связано с распадом молекулы [например, на две молекулы $B(CH_3)_3$]. О неравноценности атомов водорода в B_2H_6 свидетельствуют и результаты изучения ее ядерного магнитного резонанса. Поэтому есть основания приписать диборану такую структуру:

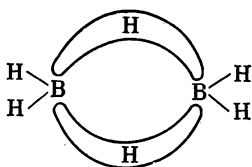


Здесь четыре двухэлектронные концевые ВН-связи, остальные четыре электрона объединяют радикалы BH_2 с помощью водородных мостиков, лежащих в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения атомов бора, на большем расстоянии по сравнению с другими атомами водорода. Таким образом, вокруг каждого атома бора формируется искаженный тетраэдр (рис. 87).

Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора общую *двухэлектронную трехцентровую связь* В—Н—В. Она энергетически выгоднее обычных двухцентровых В—Н-связей (на 14 ккал) и возникает в результате перекрывания двух sp^3 -орбиталей атомов бора и одной s -орбитали атома водорода:



Так формируются так называемые «банановые» связи:



Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов. Поэтому, например, при взаимодействии B_2H_6 с калием за счет электронов последнего происходит образование бораната калия $K_2B_2H_6$, в результате чего все связи становятся двухэлектронными.

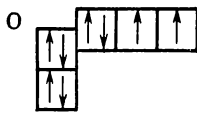
Примерами электронодефицитных молекул могут служить $Al_2(CH_3)_2$, $Be_2(CH_3)_4$ и др.

9. Метод молекулярных орбиталей. Рассмотренный выше метод валентных связей помимо трудностей, связанных с проведением расчетов, встречается в ряде случаев и принципиальные затруднения. Так, исследование показывает, что в ряде молекул определенную роль в образовании химической связи играют не электронные пары, а отдельные электроны.

Возможность образования химической связи не при помощи электронной пары, а посредством одного электрона наиболее отчетливо видна на примере ионизированной молекулы водорода H_2^+ . Эта частица была открыта в конце XIX в. Дж. Дж. Томсоном; она получается при бомбардировке молекул водорода электронами. Спектроскопические исследования показывают, что расстояние между ядрами в этой частице составляет 1,06 Å, а энергия связи равна 2,65 эВ; таким образом, это довольно прочная молекула. Поскольку в H_2^+ имеется только один электрон, то очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь.

Во многих многоатомных частицах имеются неспаренные электроны. Здесь прежде всего следует отметить свободные радикалы (см. стр. 101). Свободные радикалы — это частицы, обладающие высокой реакционной способностью и содержащие неспаренные электроны. Неспаренные электроны имеются также в некоторых обычных молекулах, в частности, в содержащих нечетное число электронов молекулах NO, NO_2 и ClO_2 , а также в молекуле кислорода O_2 . Последняя представляет особый интерес для теории химической связи.

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона



поэтому на основании метода валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов O образуются две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле O_2 не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода (см. приложение 8) свидетельствует о том, что в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона.

С точки зрения метода валентных связей неясно, какую роль в образовании связи в указанных молекулах играют неспаренные электроны. Рядом исследователей были предприняты попытки усовершенствовать метод валентных связей и сделать его пригодным для истолкования этих фактов. Однако более плодотворным оказался другой подход к объяснению и расчету ковалентной связи, получивший название *метода молекулярных орбиталей* (сокращенное обозначение МО). Значительный вклад в создание и разработку данного метода внесен Р. Малликоном (США). Этот метод, по-видимому, является лучшим из существующих в настоящее время способов квантовомеханической трактовки химической связи.

Если в методе Гейтлера и Лондона берут волновую функцию (III.51), описывающую движение обоих электронов в молекуле H_2 , то метод молекулярных орбиталей исходит из волновых функций отдельных электронов. В этом методе находят волновые функции 1-го, 2-го, ..., n -го электронов в молекуле $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой орбитали отвечает определенная энергия. На одной орбитали могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами. Волновую функцию ψ , характеризующую движение всех рассматриваемых электронов в молекуле, можно получить, взяв произведение волновых функций отдельных электронов

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n.$$

В методе молекулярных орбиталей находят приближенные выражения для указанных одноэлектронных волновых функций.

Имеются различные варианты метода молекулярных орбиталей. В настоящее время очень широко используется способ, в котором молекулярные одноэлектронные волновые функции берутся как линейные комбинации волновых функций электронов в атомах, из которых образована молекула. Этот вариант сокращенно обозначается МО ЛКАО по начальным буквам слов «линейная комбинация атомных орбиталей».

Выражение для волновой функции электрона в молекуле в методе МО ЛКАО записывается в виде

$$\psi_{MO} = c_1 \varphi_{AO_1} + c_2 \varphi_{AO_2} + \dots + c_n \varphi_{AO_n}, \quad (III.69)$$

где $\varphi_{AO_1}, \varphi_{AO_2}, \dots$ — волновые функции (атомные орбитали) электронов атомов, из которых образована данная молекула, а c_1, c_2, \dots — коэффициенты.

1. Может возникнуть вопрос, правомерно ли составлять волновую функцию электрона, находящегося в молекуле, из волновых функций электронов в свободных атомах. Однако такое приближение не является слишком грубым по двум причинам. Во-первых, состояние электронов в молекулах не очень сильно отличается от их состояния в атомах: об этом свидетельствует сравнительно небольшое изменение энергии электронов при образовании химической связи. Так, полная энергия электронов в двух свободных атомах водорода равна $-2 \times$

$\times 13,6 = -27,2$ эВ, а изменение энергии при образовании молекулы H_2 — энергия связи составляет 4,5 эВ (см. стр. 150). Подобное соотношение характерно и для других молекул; оно обусловлено тем, что образование связи сравнительно мало влияет на движение электронов вблизи ядер атомов, где взаимодействие электронов и ядер велико. Во-вторых, изменение электронных облаков при образовании связи учитывается выбором с помощью вариационного метода определенных значений коэффициентов c .

Рассмотрим сначала в общих чертах наиболее простой случай, когда молекулярная орбиталь составляется из двух атомных орбиталей одинаковых атомов. Здесь и в дальнейшем будем обозначать молекулярные орбитали буквой ψ , а атомные φ ; атомы обозначим цифрами 1 и 2. Таким образом,

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2. \quad (III.70)$$

Применение вариационного метода (выкладки даны ниже, на стр. 197) приводит к двум наборам коэффициентов в формулах

$$c_1 = c_2 = 1 / \sqrt{2(1 + S_{12})} \quad (III.71)$$

и

$$c_2 = -c_1 = 1 / \sqrt{2(1 - S_{12})} \quad (III.72)$$

и двум выражениям для энергии электрона

$$E_1 = (H_{11} + H_{12}) / (1 + S_{12}) \quad (III.73)$$

и

$$E_2 = (H_{11} - H_{12}) / (1 - S_{12}). \quad (III.74)$$

Здесь буквы H и S обозначают интегралы, форма записи которых была приведена на стр. 147. Если приближенно считать (как это часто делают) $S_{12} = 0$ и обозначить H_{11} и H_{12} соответственно α и β , то выражения для волновых функций электрона в молекуле и его энергии приобретают очень простой вид:

$$\psi_1 = (1 / \sqrt{2}) (\varphi_1 + \varphi_2), \quad E_1 = \alpha + \beta; \quad (III.75)$$

$$\psi_2 = (1 / \sqrt{2}) (\varphi_1 - \varphi_2), \quad E_2 = \alpha - \beta. \quad (III.76)$$

Интеграл β , называемый в методе молекулярных орбиталей *резонансным интегралом*, отрицателен; поэтому $E_1 < E_2$.

Таким образом метод молекулярных орбиталей показывает, что при соединении двух атомов в молекулу возможны два состояния электрона — две молекулярные орбитали (им отвечают функции ψ_1 и ψ_2): одна с более низкой энергией E_1 и другая — с более высокой энергией E_2 . Это можно иллюстрировать диаграммой, представленной на рис. 88; такие диаграммы часто используют в методе МО. Квадрат (его часто заменяют кружком) около уровня энергии символизирует квантовую ячейку — орбиталь, которая может быть занята одним электроном или двумя электронами с противоположно направленными спинами. Поскольку на МО возможно пребывание как двух, так и одного электрона, метод МО позволяет оценивать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов.

Метод МО ЛКАО для молекулы H_2^+ дает величины $E_0 = 1,77$ эВ и $r_0 = 1,30$ Å. Согласно экспериментальным данным для этой молекулы $E_0 = 2,79$ эВ и $r_0 = 1,06$ Å, следовательно, результаты расчета качественно соответствуют эксперименту.

Если при образовании молекулы из атомов электрон займет орбиталь ψ_1 с низкой энергией, то полная энергия системы понизится, возникает более устойчивое состояние системы — образуется химическая связь. Поэтому орбиталь ψ_1 называют

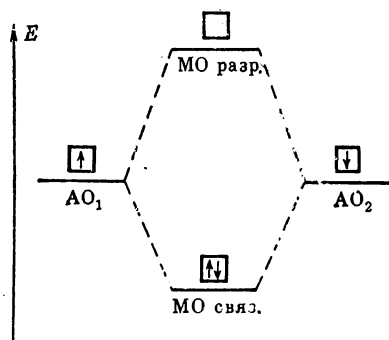


Рис. 88. Образование молекулярных уровней энергии из атомных

связывающей. Переход электрона на орбиталь ψ_2 увеличит энергию системы, связь при этом не образуется, наоборот, система станет менее устойчивой. Такую орбиталь называют разрыхляющей.

Связывающее и разрыхляющее действие обусловлено видом волновых функций молекулярных орбиталей. При сложении атомных волновых функций ϕ_1 и ϕ_2 величина ψ (а следовательно, и ψ_2) в пространстве между ядрами возрастает — появляется зона высокой электронной плотности, которая притягивает ядра и осуществляет химическую связь.

При вычитании ϕ_2 из ϕ_1 электронная плотность между ядрами уменьшается, что усиливает их отталкивание.

Атомные орбитали могут перекрывать друг друга как по σ -, так и по π -типу; в результате возникают σ - и π -молекулярные орбитали. Образование различных молекулярных орбиталей показано схематически на рис. 89.

Молекулярные орбитали, образованные из s -атомных орбиталей, мы будем обозначать σ_s ; σ -орбитали, возникшие из p_z -атомных орбиталей, — σ_z (для двухатомных молекул принято считать ось z проходящей через ядра атомов); π -орбитали, образованные из p_y - и p_x -атомных орбиталей, обозначим соответственно π_y и π_x . Разрыхляющие орбитали принято отмечать звездочкой. Часто МО обозначают также, указывая после букв σ или π те АО, из которых образовалась МО — $\sigma 1s, \pi 2p_x$ и т. д. Эти обозначения более строгие, но они длиннее.

Представление о существовании разрыхляющих состояний — принципиально новое положение, введенное в химию теорией молекулярных орбиталей. Метод валентных связей, который можно рассматривать как перевод на квантовомеханический язык теории химического строения А. М. Бутлерова, указывает, что химическая связь образуется парой электронов с противоположно направленными спинами. Если спины электронов одинаково направлены, связь не возникает. Однако согласно методу МО переход одного электрона или пары электронов с противоположными спинами на разрыхляющую орбиталь не только не создает связь, но, наоборот, ведет к отталкиванию атомов. Развитие химии дает множество доказательств реальности представления о раз-

рыхляющих состояниях, которое оказалось весьма плодотворным в теории химической связи.

В методе МО гораздо проще, чем в методе ВС, учитывается делокализация электронов. В методе ВС для этого приходится применять

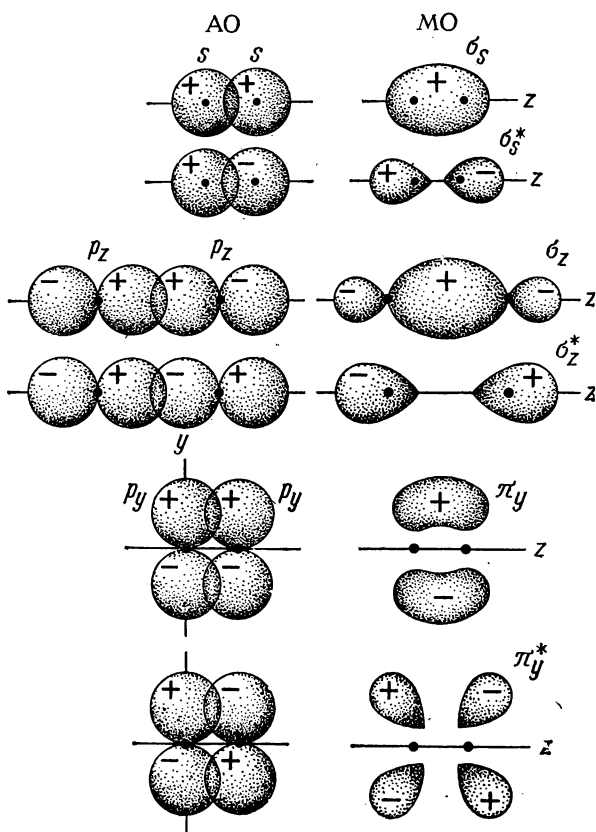


Рис. 89. Образование молекулярных орбиталей из атомных

сложное и не отвечающее реальной действительности построение — метод наложения валентных схем (см. стр. 176), тогда как теория МО в таких случаях просто использует многоцентровые молекулярные орбитали, охватывающие сразу несколько атомов (см. стр. 201). Это значительно упрощает расчеты.

Соотношения (III.73) и (III.74) по форме записи аналогичны уравнениям (III.54) и (III.55), фигурирующим в теории Гейтлера и Лондона, которую мы будем сокращенно обозначать ГЛ. Однако физический смысл формул и численные значения E в методах ГЛ и МО ЛКАО разные. В первом рассматривается двухэлектронная задача, во втором — одноэлектронная. Фигурирующие в уравнениях этих теорий интегралы только при самой общей форме записи выглядят

одинаково, при замене символов волновых функций соответствующими формулами получаются различные подынтегральные выражения.

Расчет для молекулы H_2 по методу МО ЛКАО приводит к значениям $E_0 = -2,68$ эВ и $r_0 = 0,850$ Å; первая величина согласуется с экспериментом несколько хуже, а вторая — несколько лучше, чем результаты теории ГЛ (см. стр. 153). Применение более совершенных, чем ЛКАО, вариантов метода МО приводит к практически полному совпадению результатов расчета с экспериментальными данными для молекулы H_2 .

Выясним специфику учета взаимодействия частиц в методах МО ЛКАО и ГЛ. Согласно МО ЛКАО в устойчивом состоянии молекула H_2 имеет два электрона на связывающей орбитали. Запишем их волновые функции, используя те же обозначения, что и на стр. 152, и, опустив коэффициенты, которые при качественном рассмотрении вопроса можно не принимать во внимание,

$$\psi(1) = (\psi_a + \psi_b)(1), \quad \psi(2) = (\psi_a + \psi_b)(2).$$

Волновая функция ψ_{MO} , определяющая состояние обоих электронов в молекуле H_2 , будет выражаться произведением $\psi(1)\psi(2)$. Производя соответствующие действия, имеем

$$\psi_{MO \text{ ЛКАО}} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2). \quad (III.77)$$

В теории ГЛ волновая функция электронов для устойчивого состояния молекулы H_2 будет

$$\psi_{GL} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (III.78)$$

(см. стр. 152, коэффициенты опущены).

Функция $\psi_{MO \text{ ЛКАО}}$ отличается от ψ_{GL} двумя последними членами. Они соответствуют ионным состояниям молекулы H_2 , когда оба электрона находятся около одного из ядер. Эти состояния выражаются формулами H^+H^- и H^-H^+ . Такая ситуация может возникать в процессе движения электронов в молекуле H_2 , и введение учитывающих ее членов (с соответствующими коэффициентами) в расчет ГЛ улучшает результат. Однако в методе МО ЛКАО эти члены входят в выражение волновой функции с тем же весом (с теми же коэффициентами), как и другие, что не соответствует действительности, — вероятность возникновения ионных состояний мала. Таким образом, метод МО ЛКАО переоценивает вклад ионных состояний, тогда как метод ГЛ не принимает их во внимание. И то и другое является причиной (хотя далеко не единственной) отклонений результатов этих методов от данных эксперимента.

При использовании метода МО ЛКАО расчеты обычно проводят для определенного, известного из эксперимента расположения атомных ядер. Для мысленно «закрепленной» в своих равновесных положениях системы атомных ядер находят молекулярные орбитали и их уровни энергии. Затем «заселяют» молекулярные орбитали электронами, учитывая при этом, что на каждой МО может находиться не более двух электронов. При рассмотрении устойчивого нормального состояния молекулы нужно заполнять электронами все энергетические уровни без пропусков в порядке возрастания энергии, начиная с наиболее низких.

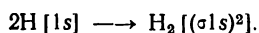
Энергию молекулы находят как сумму энергий заполненных электронами МО; взаимодействием электронов друг с другом в первом приближении можно пренебречь. Переход электрона с атомной орбитали на молекулярную связывающую орбиталь сопровождается уменьшением его энергии — такая орбиталь стабилизирует систему. Наоборот, разрыхляющей орбитали соответствует более высокая энергия — электрону выгоднее находиться в атоме, чем в молекуле. Вопрос об

устойчивости молекулы сводится к энергетическому балансу всех связывающих и разрыхляющих электронов. Грубо ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Можно условно считать, что образованию одинарной связи соответствует наличие в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов. При этом не принимается во внимание, что вклад разных МО в энергию связи неодинаков и что разрыхляющая орбиталь сильнее увеличивает энергию системы, чем связывающая уменьшает [так как знаменатель в формуле (III.73) больше, чем в (III.74)].

Мы сначала качественно рассмотрим результаты, даваемые методом молекулярных орбиталей для некоторых простых молекул, а затем более детально разберем широко используемый в органической химии вариант МО ЛКАО — метод Хюккеля.

10. Молекулярные орбитали в двухатомных молекулах, состоящих из атомов 1-го и 2-го периодов. При построении молекулярных орбиталей обычно ограничиваются использованием валентных атомных орбиталей — орбиталей внешнего электронного слоя, так как именно они вносят основной вклад в образование химической связи. Для *d*-элементов валентными следует считать также *d*-орбитали слоя, предшествующего внешнему (см. стр. 228).

Образование молекулы H_2^+ может быть представлено записью $H[1s] + H^+ \rightarrow H_2^+[\sigma_s]$ или в другой форме: $H[1s] + H^+ \rightarrow H_2^+[\sigma_1s]$. Запись означает, что из *1s*-атомной орбитали образуется связывающая молекулярная σ -орбиталь. Аналогично можно показать образование молекулы H_2 :



Два электрона в молекуле водорода занимают две связывающие орбитали, образовавшиеся из *1s*-атомных орбиталей. Как было отмечено выше, можно условно считать, что два связывающих электрона соответствуют одной химической связи.

Разберем строение двух необычных молекул — He_2^+ и He_2 . В первой молекуле три *1s*-электрона атомов гелия нужно разместить по молекулярным орбиталям. Очевидно, что два из них заполняют связывающую σ_1s -орбиталь, а третий электрон пойдет на разрыхляющую σ^*1s -орбиталь. Таким образом, молекула He_2^+ будет иметь электронное строение $He_2^+[(\sigma_1s)^2(\sigma^*1s)]$; в ней два связывающих электрона и один разрыхляющий; в соответствии с приведенным выше правилом такая молекула должна быть устойчива. Действительно, молекула He_2^+ существует, хотя и менее стабильна, чем молекула H_2 : энергия связи в He_2^+ (70 ккал/моль) меньше, чем в H_2 (103 ккал/моль).

В молекуле He_2 необходимо разместить на молекулярных орбиталях четыре электрона, которые в атомах были *1s*-электронами. Очевидно, что два из них займут связывающую орбиталь и два — разрыхляющую: $He_2[(\sigma_1s)^2(\sigma^*1s)^2]$. Поскольку, как было указано выше, один разрыхляющий электрон уничтожает действие одного связывающего, то данная молекула не может существовать. Таким образом, метод моле-

кулярных орбиталей, так же как и метод валентных связей, указывает на невозможность образования молекулы He_2 .

Перейдем теперь к рассмотрению молекул, образованных из атомов элементов второго периода. Для этих молекул можно считать, что электроны первого электронного слоя (K -слой) атомов не принимают участия в образовании химической связи, составляя *остов*, который в записи структуры молекулы обозначается буквой K .

Экспериментальное исследование (изучение молекулярных спектров) показало, что орбитали в рассматриваемых молекулах располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

Энергии электронов на орбиталях $\sigma 2p$ и $\pi 2p$ близки, и в некоторых молекулах (B_2 , C_2 , N_2) соотношение между ними обратное приведенному: уровень $\sigma 2p$ лежит выше $\pi 2p$. Это обусловлено закономерностью изменения энергии $2s$ - и $2p$ -электронов с ростом порядкового номера элемента. У атомов B , C и N энергии $2s$ - и $2p$ -электронов довольно близки (рис. 90). Поэтому в точную волновую функцию $\sigma 2p_z$ -орбитали в молекулах, построенных из этих атомов, с заметным весом будет входить также атомная орбиталь $2s$. Вклад $2s$ орбитали повышает энергию молекулярной орбитали $\sigma 2p_z$, так как переход $2s$ -электрона на эту орбиталь требует затраты энергии. В результате энергия орбитали $\sigma 2p_z$ становится выше энергии орбиталей $\pi 2p_x$ и $\pi 2p_y$.

Указанная последовательность определяет порядок заполнения молекулярных орбиталей — при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией.

В соответствии с вышеизложенным образование молекулы Li_2 запишется так: $2\text{Li}[K2s] \rightarrow \text{Li}_2[KK(\sigma_s)^2]$, или в другой форме $2\text{Li}[K2s] \rightarrow \text{Li}_2[KK(\sigma 2s)^2]$. В данной молекуле имеется два связывающих электрона.

Молекула Be_2 должна иметь электронную конфигурацию $\text{Be}_2[KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2]$, в которой на молекулярных орбиталях располагается четыре электрона — по два от каждого атома. В такой молекуле число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, поэтому она должна быть неустойчивой. Как и молекула He_2 , молекула Be_2 не обнаружена.

В молекуле B_2 на молекулярных орбиталях размещаются шесть электронов, ее строение выражается так:

$$\text{B}_2[KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)(\pi_y)].$$

Два электрона в молекуле B_2 располагаются по одному на орбиталях π_x и π_y с одинаковой энергией, причем спины данных электронов параллельны — здесь проявляется закономерность, аналогичная правилу Хунда для атомов. Действительно, экспериментальные исследования показывают наличие в данной молекуле двух неспаренных электронов.

В молекуле углерода C_2 на молекулярных орбиталях находятся восемь электронов; эта молекула имеет конфигурацию

$$\text{C}_2[KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2].$$

В молекуле C_2 разрыхляющих электронов два, а связывающих — шесть, избыток связывающих электронов равен четырем, поэтому можно считать, что связь в данной молекуле двойная.

При образовании молекулы азота на молекулярных орбиталях нужно разместить 10 электронов атомов азота. В соответствии с приве-

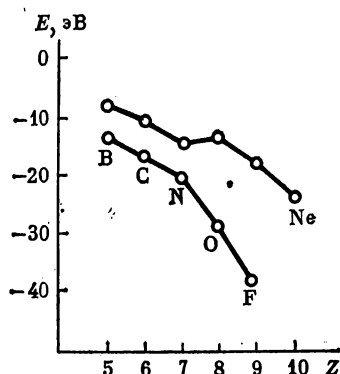


Рис. 90. Изменение энергии 2s- и 2p-орбиталей для атомов второго периода

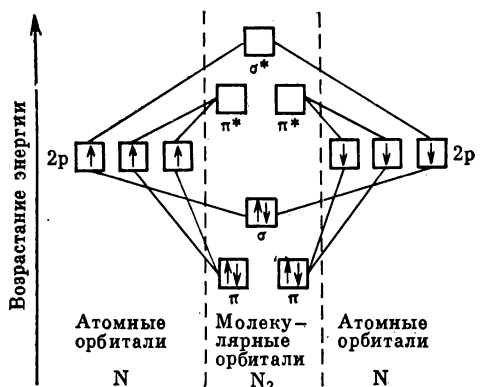


Рис. 91. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле N_2 (показаны только 2p-электроны атомов N)

денным выше порядком заполнения орбиталей конфигурация молекулы

$$N_2 [KK (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2] .$$

Таким образом, в молекуле азота 8 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, т. е. избыток связывающих электронов равен 6 — в молекуле N_2 тройная связь. Образование молекулярных орбиталей в молекуле азота иллюстрируется рис. 91. Ради простоты на нем показано образование молекулярных орбиталей только из 2p-атомных орбиталей.

В молекуле O_2 по молекулярным орбиталям должны быть распределены 12 электронов; эта молекула будет иметь следующее строение:

$$O_2 [KK (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*) (\pi_y^*)] .$$

Как и в молекуле B_2 , в молекуле O_2 два электрона с параллельными спинами занимают по одному две орбитали с одинаковой энергией π_x^* и π_y^* . Таким образом, метод молекулярных орбиталей естественно объясняет наличие в молекуле O_2 двух неспаренных электронов, которые и обуславливают парамагнетизм кислорода (см. приложение 8). Избыток связывающих электронов в молекуле O_2 равен четырем.

Молекула фтора имеет электронное строение:

$$F_2 [KK (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2] ;$$

здесь имеется избыток из двух связывающих электронов, связь в этой молекуле одинарная.

Очевидно, в молекуле

$$\text{Ne} [KK (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_z^*)^2]$$

число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов; поэтому она (как и молекула He_2) не образуется.

Интересно проследить изменение энергий и длин связей для рассмотренных молекул. Эти данные представлены ниже.

Характеристики двухатомных молекул

	Li	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
Избыток связывающих электронов	2	2	4	6	4	2
$E_{\text{св}}$, ккал/моль	25	69	144	225	118	37
Межатомное расстояние, Å . . .	2,67	1,59	1,24	1,10	1,21	1,42

Мы видим, что увеличение избытка связывающих электронов ведет к возрастанию прочности связи. Межатомные расстояния от Li_2 к N_2 уменьшаются; это обусловлено сокращением размеров атомов под влиянием возрастающего заряда ядра и увеличением прочности связи. При переходе от N_2 к F_2 длина связи растет; это обусловлено ослаблением связи. Сказанное делает понятными закономерности в изменении ковалентных радиусов атомов (см. стр. 81).

Теперь рассмотрим некоторые двухатомные молекулы, построенные из различных атомов.

В молекуле CO на орбиталях располагаются 10 валентных электронов; эта молекула имеет электронное строение, аналогичное строению молекулы N_2 :

$$\text{CO} [KK (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2].$$

Сходство в электронном строении молекул N_2 и CO , указываемое методом молекулярных орбиталей, объясняет близость свойств этих веществ (см. стр. 178). В молекуле CO избыток связывающих электронов равен 6, поэтому связь в данной молекуле можно считать тройной — мы пришли другим путем к выводу, который был сделан на стр. 178.

В молекуле NO на орбиталях располагается 11 электронов, что приводит к строению

$$\text{NO} [KK (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x^*)].$$

Как видно, число избыточных связывающих электронов в данной молекуле равно 5. В ионизированной молекуле NO^+

$$\text{NO}^+ [KK (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2]$$

избыток связывающих электронов равен 6. Поэтому молекула NO^+ должна быть прочнее NO ; действительно, если энергия связи в NO рав-

на 149 ккал/моль, то в NO^+ она равна 251 ккал/моль. Однако $E_{\text{CO}^+} = 192$ ккал/моль меньше $E_{\text{CO}} = 256$ ккал/моль — при образовании CO^+ из CO удаляется электрон, находящийся на связывающей орбитали.

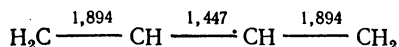
11. Метод Хюккеля. В последние 10—15 лет метод молекулярных орбиталей был применен для расчета характеристик очень многих молекул. Он широко проник даже в такие отрасли знания, где несколько десятилетий тому назад сама мысль о возможности использования квантовой механики казалась не заслуживающей внимания фантазией, — в теорию органических реакций, биохимию, молекулярную биологию. Особенно широкое распространение в указанных областях получил вариант МО ЛКАО, предложенный Э. Хюккелем.

С помощью метода Хюккеля находят энергии и волновые функции электронов, образующих делокализованные π -связи. Известно огромное количество молекул, содержащих такие связи; они играют очень важную роль во многих органических реакциях и биологических процессах.

Выше (стр. 176) указывалось, что движение электрона в системе делокализованных π -связей может быть рассмотрено с помощью модели одномерного потенциального ящика. Однако это не всегда дает правильные результаты, так как данная модель очень грубая. Кроме того, она определяет лишь уровни энергии электронов и не позволяет судить о распределении электронной плотности в молекулах и прочности связи между теми или иными атомами. Поэтому такое рассмотрение имеет лишь ограниченное применение. Метод Хюккеля несравненно более продуктивен.

В результате использования данного метода сформировались три понятия, имеющие большое значение в современной органической химии, — представления о *порядке связи*, о *π -электронном заряде* и *свободной валентности*. Сейчас мы в самых общих чертах охарактеризуем эти понятия и покажем их применимость; строгая формулировка будет дана ниже, после изложения существа метода.

Ранее указывалось, что в молекулах с делокализованными электронами химические связи можно рассматривать как промежуточные между двойными и одинарными. Представление о порядке связи дает этому понятию количественную характеристику. Если порядок связи равен единице, то связь следует считать одинарной, двум — двойной, однако этот параметр может иметь и промежуточные значения. Чем выше порядок связи, тем, при прочих равных условиях, прочнее данная связь. В структурной формуле бутадиена

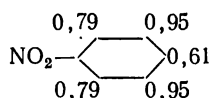


цифры над соответствующими связями указывают их порядок*; эти величины найдены с помощью метода Хюккеля; видно, что по краям цепи порядок связи выше.

π -Электронный заряд характеризует долю заряда делокализованного π -электрона, приходящуюся на рассматриваемый атом. Чем выше

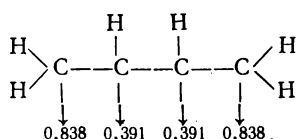
* В подобных формулах, где приводятся цифры, характеризующие связь, все связи часто обозначают одной чертой.

эта величина, тем более отрицательно заряжен данный атом. Эта характеристика определяет направление превращения молекулы при воздействии на нее заряженных частиц. Так, например, в молекуле нитробензола

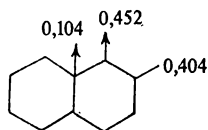


π -электронные заряды отмечены цифрами около соответствующих атомов. Видно, что эти величины для атомов, находящихся в *мета*-положении по отношению к нитрогруппе, имеют наибольшее значение. Поэтому при нитровании — воздействии на молекулу ионами NO_2^+ — последние будут преимущественно занимать *мета*-положения. Таким образом квантовомеханический расчет объясняет, почему при нитровании нитробензола в основном получается *мета*-динитробензол.

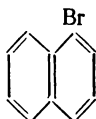
Свободная валентность характеризует способность атома в молекуле реагировать с нейтральными атомами и свободными радикалами. Эта характеристика обозначается стрелкой, около которой указывается ее значение. Так, например, в бутadiене свободные валентности будут



Отсюда можно заключить, что при воздействии нейтральными атомами (например, при бромировании) они будут присоединяться к крайним углеродным атомам молекулы бутadiена, что и наблюдается в действительности. Величины свободной валентности для нафталина



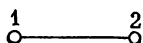
показывают, что при бромировании нафталина должен получаться α -бромнафталин:



Это полностью соответствует опытным данным.

Рассмотрим сначала применение метода Хюккеля для наиболее простого случая — молекулы этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Строение этой молекулы (ее углеродный скелет) может быть представлено схемой, показывающей атомы С и связь между ними:



Здесь имеются два электрона, образующие π -связь; к ним и относится расчет по методу Хюккеля. Волновая функция для каждого из этих электронов в соответствии с требованиями метода молекулярных орбиталей составляется из волновых функций p -электронов атомов углерода φ_1 и φ_2 .

В нашем рассмотрении нет необходимости знать формулы, выражающие φ_1 и φ_2 ; поэтому заметим лишь, что в тех случаях, когда они требуются, обычно берут приближенные выражения для волновых функций электронов в атомах, полученные Слейтером.

Как указывалось ранее (стр. 148), для нахождения коэффициентов c_1 и c_2 нужно составить систему вековых уравнений и приравнять нулю вековой детерминант.

Вековые уравнения в рассматриваемой задаче имеют вид

$$\left. \begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 &= 0, \\ (H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.79})$$

Интегралы, входящие в эти соотношения, имеют следующие выражения и названия: $S_{11} = \int \varphi_1 \varphi_1 dv = \int \varphi_1^2 dv = 1$ и $S_{22} = \int \varphi_2 \varphi_2 dv = \int \varphi_2^2 dv = 1$ — нормировочные интегралы; $H_{21} = H_{12} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dv$ — резонансные (или обменные) интегралы; $S_{12} = S_{21} = \int \varphi_1 \varphi_2 dv$ — интегралы перекрывания; $H_{11} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 dv$ и $H_{22} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 dv$ — кулоновские интегралы.

В выражении кулоновского и резонансного интегралов входит оператор Гамильтона; в нормировочном интеграле и интеграле перекрывания он отсутствует. В кулоновском интеграле содержатся две одинаковые функции, в резонансном — разные. Аналогично отличаются нормировочный интеграл и интеграл перекрывания.

В методе Хюккеля делаются следующие допущения: 1) резонансные интегралы для волновых функций, не принадлежащих соседним атомам углерода, считаются равными нулю; 2) для любых соседних атомов углерода резонансные интегралы одинаковы; все кулоновские интегралы также одинаковы; 3) все интегралы перекрывания принимаются равными нулю. Ясно, что эти допущения очень грубы, но они весьма упрощают вычисления. Наименее обоснованным представляется последнее допущение, так как согласно проведенным расчетам интеграл перекрывания, содержащий волновые функции p -электронов соседних атомов углерода, равен приблизительно 0,25. Однако более строгое рассмотрение вопроса, включающее интегралы перекрывания, показывает, что вносимая допущением 3) погрешность не очень велика. Не следует также думать, что нельзя принимать равным нулю интеграл перекрывания, поскольку химическая связь возникает именно в результате перекрывания атомных орбиталей. Нужно иметь в виду, что это перекрывание обуславливает также и появление резонансного интеграла: его вклад в энергию связи значительно больше «вклада» интеграла перекрывания, которым поэтому в первом приближении можно пренебречь.

В рассматриваемой простейшей задаче допущения 1) и 2) не используются, так как два атома углерода в молекуле C_2H_4 являются

соседними. С учетом допущения 3) и равенства единице нормировочных интегралов система вековых уравнений приобретает более простой вид:

$$\left. \begin{aligned} (H_{11} - E) c_1 + H_{12} c_2 &= 0, \\ H_{21} c_1 + (H_{22} - E) c_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.80})$$

Кулоновские интегралы принято обозначать буквой α , а резонансные β^* . Тогда (III.80) примет вид

$$\left. \begin{aligned} (\alpha - E) c_1 + \beta c_2 &= 0, \\ \beta c_1 + (\alpha - E) c_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.81})$$

Разделим оба уравнения на β и введем обозначение

$$(\alpha - E)/\beta = x. \quad (\text{III.82})$$

Система вековых уравнений окончательно запишется

$$\left. \begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 + xc_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.83})$$

Приравняв нулю вековой детерминант, имеем

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0. \quad (\text{III.84})$$

Отсюда $x = \pm 1$. Подставляя $x_1 = -1$ и $x_2 = 1$ в (III.82), получаем два выражения для энергии электронов:

$$E_1 = \alpha + \beta \quad (\text{III.85})$$

и

$$E_2 = \alpha - \beta. \quad (\text{III.86})$$

Мы получили два соотношения, выражающие энергию электронов, образующих π -связь, в молекуле C_2H_4 . Обменный интеграл β отрицателен. Поэтому энергия E_1 меньше E_2 . Уравнение (III.85) определяет энергию связывающей орбитали, уравнение (III.86) — разрыхляющей орбитали. В невозбужденной молекуле C_2H_4 два рассматриваемых электрона находятся в состоянии с наиболее низкой энергией, т.е. на связывающей орбитали. Это схематически показано на рис. 92.

Найдем теперь значения коэффициентов в выражении волновой функции. Для связывающей орбитали $x = -1$. Подставляя это значение x в (III.83), имеем

$$c_1 = c_2 \quad \text{или} \quad c_1/c_2 = 1. \quad (\text{III.87})$$

Мы получили выражение, определяющее соотношение коэффициентов; для определения их абсолютных значений нужно воспользоваться уравнением нормировки:

$$\int \psi^2 dv = \int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2)^2 dv = 1. \quad (\text{III.88})$$

* Значения интегралов α и β в методе Хюккеля находят из экспериментальных данных, в частности, β вычисляют, сопоставляя энергии связи в различных соединениях. Численными значениями α и β пользуются редко, обычно для объяснения и предсказания свойств веществ применяют соотношения в общем виде, содержащие параметры α и β .

Раскрывая скобки, получаем

$$c_1^2 \int \varphi_1^2 dv + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dv + c_2^2 \int \varphi_2^2 dv = 1.$$

Так как атомные волновые функции φ_1 и φ_2 нормированы, то первый и последний интегралы равны единице. Второй интеграл — интеграл перекрывания — в методе Хюккеля принимается равным нулю. Отсюда получаем

$$c_1^2 + c_2^2 = 1. \quad (\text{III.89})$$

Учитывая (III.87) и (III.89), имеем $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$. Таким образом, выражение для волновой функции связывающей орбитали запишется

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 + \varphi_2). \quad (\text{III.90})$$

Проводя совершенно аналогичные операции с $x = 1$, находим

$$c_1 = 1/\sqrt{2} \text{ и } c_2 = -(1/\sqrt{2}).$$

Отсюда для разрыхляющей орбитали

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (\text{III.91})$$

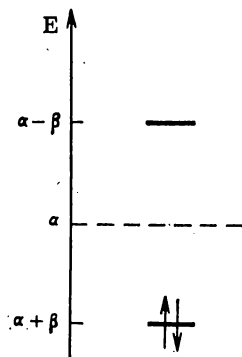


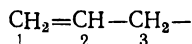
Рис. 92. Уровни энергии π -электронов в этилене

Мы нашли выражения для энергии и волновых функций π -электронов в молекуле C_2H_4 , т.е. решили данную квантовомеханическую задачу.

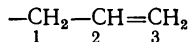
Сравнивая выражения (III.85), (III.86) для энергии электрона и волновых функций (III.90), (III.91) с выражениями (III.75) — (III.76) для связывающих и разрыхляющих МО, мы видим, что они одинаковы. Проведенный вывод не зависит от того, какая связь рассматривается и какие атомные орбитали используются. Если не пренебрегать интегралом перекрывания S_{12} , то получаются более точные формулы (III.71) — (III.74). Выкладки элементарны; читатель легко может проделать их сам (нужно принять во внимание, что $H_{12} = H_{21}$ и $H_{11} = H_{22}$ и при решении системы вековых уравнений обозначить буквой x дробь $(H_{11} - ES_{11})/(H_{12} - ES_{12})$; остальное аналогично рассмотренному).

В теории Гейтлера и Лондона (стр. 152) волновая функция электронов в молекуле H_2 , будучи записана в самом общем виде, состоит из двух членов и содержит два коэффициента. К ней применима рассмотренная здесь математическая процедура и получаются те же выражения (III.73) — (III.74), однако входящие в них интегралы имеют иной смысл и численные значения.

Рассмотрим более сложный пример — состояние π -электронов в свободном радикале аллиле:



Строение этой частицы с таким же правом может быть выражено формулой



Это показывает, что π -связи в данной структуре делокализованы. На

π -молекулярных орбиталях здесь необходимо разместить три электрона, не принимающих участия в образовании σ -связей; последние в методе Хюккеля не рассматриваются; принимается, что они никак не взаимодействуют с π -связями.

Строение углеродного скелета в данном случае выразится схемой



а волновая функция электрона — соотношением $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$, где φ_1 , φ_2 и φ_3 — волновые функции p -электронов в соответствующих атомах углерода.

Система вековых уравнений имеет вид

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + (H_{13} - ES_{13})c_3 = 0,$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + (H_{23} - ES_{23})c_3 = 0,$$

$$(H_{31} - ES_{31})c_1 + (H_{32} - ES_{32})c_2 + (H_{33} - ES_{33})c_3 = 0.$$

С использованием изложенных выше допущений и сокращенной системы обозначений она принимает форму

$$\left. \begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 + xc_2 + c_3 &= 0, \\ c_2 + xc_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.92})$$

Вековой детерминант имеет решение

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0.$$

Отсюда находим три значения x :

$$x_1 = 0; \quad x_2 = -\sqrt{2}; \quad x_3 = \sqrt{2}.$$

Подставляя каждое из этих значений в соотношение (III.82), получаем три выражения для энергии:

$$E_1 = \alpha; \quad E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta; \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

Рассмотрим полученные выражения. Первое соотношение не содержит резонансного интеграла β . Энергия электрона на соответствующей орбитали практически такая же, как и в изолированных атомах, — кулоновский интеграл α выражает энергию электронов в отсутствие химической связи. Эта орбиталь называется *несвязывающей*. Электрон, попадающий на такую орбиталь, согласно методу Хюккеля, не оказывает влияния на прочность связи в молекуле. Это, конечно, упрощение; в действительности данный электрон вносит некоторый вклад в энергию связи, но этот вклад невелик и при ориентировочной оценке им можно пренебречь.

Второе выражение дает наименьшее значение E (резонансный интеграл отрицателен). Эта энергия отвечает связывающей орбитали. Третье соотношение, наоборот, дает наибольшую энергию — такой электрон занимает разрыхляющую орбиталь.

На рис. 93 представлена схема уровней энергии в частицах, имеющих формулу C_3H_5 . В нейтральном радикале C_3H_5 на хюккелевских молекулярных орбиталях располагаются три электрона — два занимают связывающую орбиталь и один — несвязывающую. В ионе $C_3H_5^+$ на несвязывающей орбитали нет электронов, в $C_3H_5^-$ на этой орбитали находятся два электрона.

Найдем теперь коэффициенты в выражениях волновых функций. Для их вычисления необходимо использовать уравнение нормировки; оно аналогично (III.88) и приводит к выражению

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1, \quad (\text{III.93})$$

аналогичному (III.89).

Для несвязывающей орбитали $x = 0$. Подставляя это значение в систему вековых уравнений и учитывая (III.93), находим $c_1 = 1/\sqrt{2}$; $c_2 = 0$; $c_3 = -1/\sqrt{2}$. Волновая функция запишется $\psi_1 = (1/\sqrt{2})\varphi_1 - (1/\sqrt{2})\varphi_3$. Как видно, электронное облако несвязывающей орбитали сосредоточено около крайних атомов 1 и 3, — волновая функция ψ_2 в выражении молекулярной орбитали отсутствует. Поэтому данный электрон не оказывает существенного влияния на прочность связи.

Для связывающей орбитали $x = -1/\sqrt{2}$. Используя это значение, тем же способом получаем $c_1 = c_3 = 1/2$; $c_2 = 1/\sqrt{2}$. Волновая функция определится выражением $\psi_2 = (1/2)\varphi_1 + (1/\sqrt{2})\varphi_2 + (1/2)\varphi_3$.

Взяв $x = 1/\sqrt{2}$, найдем волновую функцию разрыхляющей орбитали:

$$\psi_3 = (1/2)\varphi_1 - (1/\sqrt{2})\varphi_2 + (1/2)\varphi_3.$$

Разобранные примеры дают представление о методе Хюккеля. Процедура расчета является стандартной. Решением векового детерминанта находят значения параметра x ; отсюда получают выражения для энергии и значения коэффициентов в уравнениях волновых функций. Затем располагают нелокализованные π -электроны на орбиталях с наиболее низкой энергией.

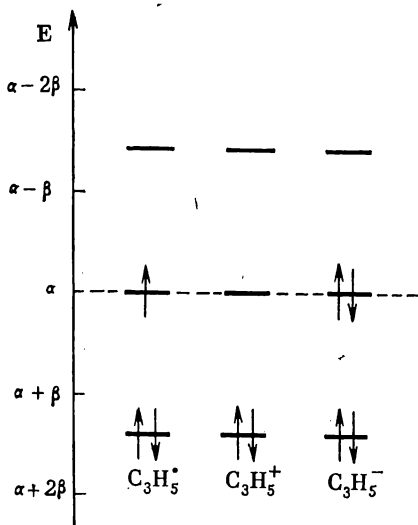
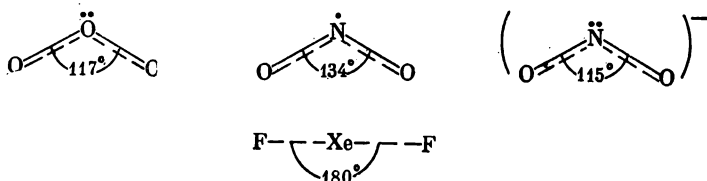


Рис. 93. Уровни энергии π -электронов в радикале C_3H_5 и образованных из него ионах

Высшая степень x в уравнении, получаемом раскрытием векового детерминанта, равна числу атомов углерода в рассматриваемой молекуле (для этилена получилось уравнение второй степени, для аллила — третьей). Поэтому в расчетах для многоатомных молекул приходится решать алгебраические уравнения высоких степеней. Известны различные математические приемы, позволяющие находить корни таких уравнений с высокой степенью точности. Рассмотренный математический аппарат показывает, что из n атомных орбиталей всегда получается n молекулярных орбиталей.

Вычислительные трудности в методе молекулярных орбиталей значительно меньше, чем в методе валентных связей. Если при рассмотрении нелокализованных π -связей методом МО степень получаемого алгебраического уравнения равна числу атомов в молекуле, то в методе валентных связей она равна числу использованных валентных схем. Мы видели (см. стр. 177), что число валентных схем даже для не очень сложных молекул бывает велико.

Расчет, приведенный для аллила, приближенно применим также к трехатомным частицам, состоящим из одинаковых или не сильно различающихся атомов: O_3 , NO_2 , NO_2^- , XeF_2 . Их структурные формулы имеют вид:



Гунктиром показана делокализованная связь, причем для первых трех частиц это π -связь, а для XeF_2 — σ -связь.

σ -Связи в O_3 , NO_2 и NO_2^- можно считать образованными двумя орбиталями центрального атома, близкими к sp^2 -гибридным; третья из этих орбиталей занята неподеленной парой (в O_3 и NO_2^-) или одиночным электроном (в NO_2). Наличие неспаренного электрона на вытянутой в сторону от ядра гибридной орбитали обуславливает легкость димеризации NO_2 с образованием N_2O_4 .

Делокализованные π -молекулярные орбитали возникают из трех p -орбиталей — одной (оставшейся негибридизованной) орбитали центрального атома и двух орбиталей крайних атомов. На π -МО располагаются 4 электрона — два от центрального атома и по одному — от крайних. Два электрона занимают связывающую орбиталь, два — несвязывающую, разрыхляющая орбиталь остается свободной.

В XeF_2 молекулярные орбитали аналогично образуются из p -орбиталей центрального и крайних атомов, только здесь происходит перекрывание по σ -типу (рис. 94). Система из трех делокализованных σ -орбиталей также заполнена 4 электронами — два на связывающей и два — на несвязывающей.

Образование молекул XeF_4 и XeF_6 может быть объяснено возникновением трехцентровых связей, аналогичных связям в XeF_2 , причем в XeF_4 образуется две такие связи, а в XeF_6 — три (рис. 94).

Отметим, не производя выкладок, результаты, получаемые методом Хюккеля для циклических углеводородов C_6H_6 , C_5H_5 и C_7H_7 . Первый — бензол — вполне устойчив и существует в виде индивидуального вещества, два других нестабильны, однако вполне устойчивы их производ-

водные, содержащие ионы $C_5H_5^-$ и $C_7H_7^+$, например $K^+(C_5H_5)^-$, $(C_7H_7)^+Br^-$. Катион $C_7H_7^+$ (тропилий) существует и в растворе.

На рис. 95 представлены энергетические диаграммы делокализованных π -орбиталей указанных частиц. Число делокализованных МО,

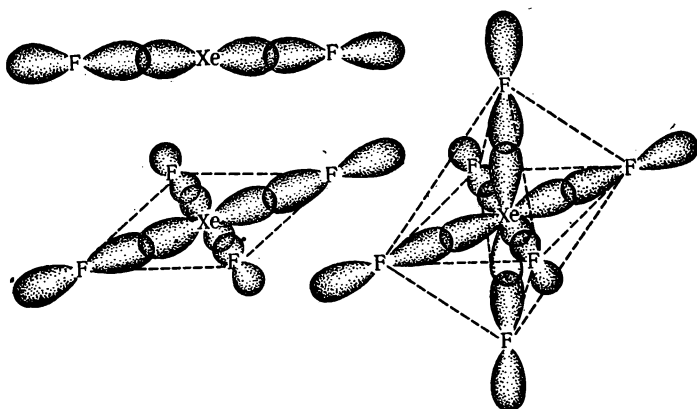


Рис. 94. Образование молекулярных орбиталей в XeF_2 , XeF_4 и XeF_6

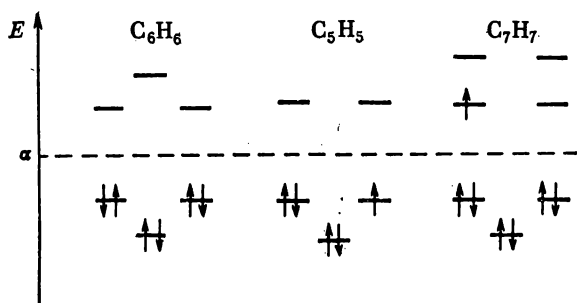


Рис. 95. Уровни энергии π -электронов в циклических молекулах (схема)

как всегда, равно числу взятых для их построения АО, т.е. числу атомов углерода. Видно, что у C_6H_6 все электроны находятся на связывающих МО; C_7H_7 имеет один электрон на разрыхляющей МО, он легко его отдает, превращаясь в $C_7H_7^+$; C_5H_5 , наоборот, может принять один электрон на связывающую МО, поэтому он легко превращается в $C_5H_5^-$.

Рассмотрим вычисление π -электронных зарядов, порядков связи и свободной валентности.

Электронный заряд q , создаваемый электроном на рассматриваемом атоме r , определяется квадратом коэффициента c_r , с которым орбиталь атома r входит в выражение молекулярной волновой функции. Общий электронный заряд берется как сумма зарядов, создаваемых

каждым электроном. Это можно выразить равенством

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2, \quad (III.94)$$

где q_r — электронный заряд на атоме r , c_{jr} — коэффициент при волновой функции атома r в выражении j -й МО, занятой n электронами. Так, в этилене для атома 1

$$q_1 = 2(1/\sqrt{2})^2 = 1.$$

То же значение q получается и для атома 2. В аллиле

$$q_1 = q_3 = 2(1/2)^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 1; \quad q_2 = 2(1/\sqrt{2})^2 = 1.$$

Здесь электронные заряды у всех атомов также равны 1.

В рассмотренных частицах C_2H_4 и C_3H_5 каждый атом углерода дает по одному p -электрону на образование π -связи. Поэтому эффективный заряд атома углерода δ выразится соотношением

$$\delta = 1 - q. \quad (III.95)$$

Поскольку q для всех атомов углерода в C_2H_4 и C_3H_5 равен 1, то для них $\delta = 0$.

Своеобразная картина получается для заряженных частиц $C_3H_5^+$ и $C_3H_5^-$.

При отрыве или добавлении электронов к C_3H_5 соответственно освобождается или заполняется несвязывающая орбиталь ψ_1 , для которой $c_2 = 0$. Поэтому заряд частицы [рассчитанный по уравнению (III.94)] сосредоточивается на крайних атомах 1 и 3, для них в $C_3H_5^+$ $\delta = +0,5$, а в $C_3H_5^-$ $\delta = -0,5$.

Молекула O_3 , содержащая на π -молекулярных орбиталях 4 электрона, аналогична $C_3H_5^-$. Согласно расчету (в хюккелевском приближении), крайние атомы кислорода в O_3 несут эффективный заряд $-0,5$. Поскольку молекула O_3 изогнута (из-за неподеленной электронной пары у центрального атома), наличие зарядов по краям делает ее полярной (см. табл. 14), хотя она и состоит из одинаковых атомов. Полярностью молекул обусловлены многие свойства озона, в частности, более высокие температуры замерзания и кипения, чем у кислорода, и ограниченная взаимная растворимость жидких O_2 и O_3 при низких температурах.

Аналогично метод Хюккеля указывает, что в XeF_2 у атомов фтора $\delta = -0,5$. Такой расчет, конечно, не принимает во внимание перетягивание электронов более электроотрицательными атомами фтора. Учет этого фактора дает $\delta_F \approx -0,7$. Молекула XeF_2 линейна и полярность связей не приводит к полярности молекулы в целом, тем не менее наличие значительных зарядов у атомов фтора отражается на свойствах XeF_2 . Кристаллическая решетка этого соединения довольно прочна (теплота сублимации 12,3 ккал/моль) и построена подобно ионным решеткам — молекулы XeF_2 расположены таким образом, что атомы ксенона окружены атомами фтора.

Порядок связи p характеризуется вкладом соседних атомов (обозначим их r и s) в перекрывание орбиталей. Он определяется произведением коэффициентов при соответствующих атомных волновых функциях; берется сумма этих величин для всех электронов:

$$p_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js}. \quad (III.96)$$

Так, для этилена и аллила получаем соответственно

$$p_{12} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 1, \quad p_{12} = p_{23} = 2 \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707.$$

Электрон, находящийся на несвязывающей орбитали, не вносит вклада в порядок связи, так как для него $c_2 = 0$.

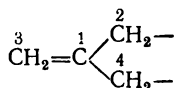
Приведенное вычисление дает порядок π -связи, для нахождения полного порядка связи нужно прибавить единицу — порядок σ -связи. Таким образом, порядки связей в этилене и аллиле будут



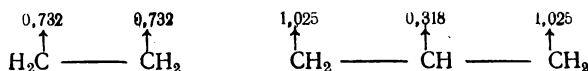
Свободная валентность F определяется соотношениями

$$F = N_{\text{макс}} - N_r, \quad N_r = \sum p_{rs}, \quad (111.97)$$

где N_r — сумма порядков всех π -связей, в образовании которых участвует атом r ; $N_{\text{макс}}$ — максимальное значение порядка связи, возможное для атома углерода; оно реализуется в радикале триметиленметане:



В этой частице суммарный порядок π -связи атома C_1 равен $\sqrt{3} = 1,732$ — это максимально возможное значение N . Используя соотношение (111.97) и полученные ранее значения порядков π -связей, находим свободные валентности в этилене и аллиле:



Глава пятая ИОННАЯ СВЯЗЬ

1. Энергия ионной связи. С ионными молекулами химику приходится встречаться несравненно реже, чем с частицами, где атомы связаны ковалентной связью. Как мы увидим ниже (см. стр. 254), в ионных кристаллах не существует отдельных молекул. В большинстве растворов ионных соединений также нет их молекул, поскольку при растворении в полярных растворителях (вода, спирты и т. п.) ионные соединения полностью диссоциируют, а в неполярных (CCl_4 , C_6H_6 и т. п.) они обычно нерастворимы.

Ионные молекулы можно обнаружить в парах ионных соединений. Для испарения этих веществ, как мы знаем, требуется нагрев до высокой температуры. Нужно отметить, что в парах ионных соединений содержатся не только молекулы, но и другие частицы — ассоциаты из нескольких молекул, а также простые и сложные ионы. Например, в паре хлорида натрия кроме молекул NaCl присутствуют также ассоциаты $(\text{NaCl})_2$ и $(\text{NaCl})_3$ и ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- .

Поскольку притяжение ионов описывается законом Кулона, то для ионных молекул можно сравнительно просто рассчитать энергию связи. Если рассматривать ионы как недеформируемые заряженные

шары с зарядами, равными e , то сила притяжения между ними выразится уравнением закона Кулона:

$$f_{\text{пр}} = e^2/r^2, \quad (\text{III.98})$$

где r — расстояние между центрами ионов; энергия притяжения $U_{\text{пр}}$ согласно (I.19) определится соотношением

$$U_{\text{пр}} = -(e^2/r). \quad (\text{III.99})$$

Зависимости $U_{\text{пр}} = f(r)$ отвечает нижняя пунктирная кривая на рис. 96.

На очень малых расстояниях проявляются также силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных оболочек. Борн и Ланде в 1918 г. показали, что энергию отталкивания в первом приближении можно принять обратно пропорциональной расстоянию между ионами в степени n :

$$U_{\text{отт}} = B/r^n. \quad (\text{III.100})$$

Зависимость $U_{\text{отт}} = f(r)$ представлена верхней пунктирной кривой на рис. 96. Величина n получила название *коэффициента борновского отталкивания*. Она значительно больше единицы, так как силы отталкивания быстро уменьшаются с расстоянием. Коэффициент n зависит от природы иона и для ионов с конфигурацией He, Ne, Ar, Kr и Xe равен соответственно 5, 7, 9, 10 и 12. Его

можно определить по сжимаемости кристаллов (см. стр. 267) и на основании оптических свойств веществ. Из (III.100), учитывая, что сила есть первая производная от энергии по расстоянию, получаем

$$f_{\text{отт}} = dU_{\text{отт}}/dr = -(nB/r^{n+1}). \quad (\text{III.101})$$

С изменением r меняются и $f_{\text{пр}}$, и $f_{\text{отт}}$. На равновесном расстоянии r_0 между ионами эти силы равны. Поэтому в соответствии с (III.98) и (III.101) получаем $e^2/r_0^2 = nB/r_0^{n+1}$ откуда

$$B = e^2 r_0^{n-1}/n. \quad (\text{III.102})$$

Сочетание (III.102) с (III.100) при $r = r_0$ дает

$$U_{\text{отт}} = e^2/r_0 n. \quad (\text{III.103})$$

Таким образом, удастся исключить величину B из уравнения (III.100).

Так как энергия взаимодействия $U = U_{\text{пр}} + U_{\text{отт}}$, то в соответствии с (III.99) и (III.103) для $r = r_0$ получаем уравнение

$$U_0 = -(e^2/r_0) [1 - (1/n)], \quad (\text{III.104})$$

выражающее энергию взаимодействия между двумя ионами, находящимися на расстоянии r_0 ; оно известно как *уравнение Борна*. Кривая

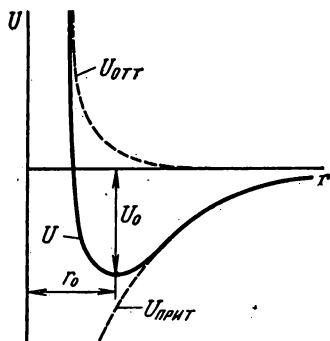


Рис. 96. Кривые потенциальной энергии для ионной молекулы

зависимости $U^* = f(r)$ также приведена на рис. 96. Минимум на ней отвечает равновесному расстоянию r_0 и энергии в равновесном состоянии U_0 . Из характера этой кривой видно, что уравнение (III.104) можно было бы получить и из условия минимума потенциальной энергии

$$(dU/dr)_{r=r_0} = 0.$$

Потенциальные кривые для ионов сравнительно медленно стремятся к нулевому значению — действие электростатического притяжения простирается на гораздо большие расстояния, чем действие ковалентной связи.

Для молекул, состоящих из двух многовалентных ионов, уравнение (III.104) приобретает вид

$$U_0 = -(z_1 z_2 e^2 / r_0) [1 - (1/n)], \quad (\text{III.105})$$

где z_1 и z_2 — зарядности ионов. Уравнение (III.105) используется значительно реже, чем (III.104), поскольку связь в подобных молекулах почти всегда далека от ионной; следовательно, уравнение (III.105) можно рассматривать лишь как весьма грубое приближение.

Следует иметь в виду два обстоятельства, вытекающих из характера уравнения (III.104): 1) значение U_0 мало чувствительно к колебаниям n ; так, приняв $n = 11$ вместо $n = 9$, мы бы изменили величину U_0 только на $\sim 2\%$ ($10/11 - 8/9 = 2/99$); 2) приближенность (III.100) почти не отражается на результатах, так как энергия отталкивания составляет $\sim 10\%$ от U_0 .

Для процесса образования ионной молекулы из атомов одновалентных элементов, который можно представить общим уравнением $A + B = A^+B^-$, действительно соотношение

$$-E_{AB} = (e^2/r_0) [1 - (1/n)] + E_B - I_A, \quad (\text{III.106})$$

в котором E_{AB} — энергия образования газообразной молекулы АВ из свободных газообразных атомов, равная по величине энергии связи; I_A — энергия ионизации атома А и E_B — сродство к электрону атома В.

Воспользуемся уравнением (III.106) для оценки величины E_{AB} на примере газообразной молекулы KCl ($r_0 = 2,67$ Å, $E_{Cl} = 3,61$ эВ, $I_K = 4,34$ эВ). Примем $n = 9$, тогда*

$$\begin{aligned} E_{KCl} &= \frac{(4,80 \cdot 10^{-10})^2}{2,67 \cdot 10^{-8} \cdot 1,60 \cdot 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{9}\right) + 3,61 - 4,34 = \\ &= 4,79 + 3,61 - 4,34 = 4,06 \text{ эВ} = 93,6 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

Полученная величина близка к опытному значению энергии связи в молекуле KCl (101,0 ккал/моль).

Необходимо подчеркнуть, что даже для атомов щелочных металлов и галогенов, превращение которых в катион (A^+) и анион (B^-) связано соответственно с потерей и присоединением только одного электрона,

* Для перевода эргов в электрон-вольты в знаменатель введена величина $1,60 \cdot 10^{-12}$.

нельзя говорить об образовании идеальной («стопроцентной») ионной связи. Действительно, вследствие волновой природы электронов вероятность пребывания электрона около атома А в молекуле АВ лишь очень мала, но не равна нулю, т.е. в данном случае невозможно полное разделение зарядов (что характерно для свободных ионов A^+ и B^-). Это можно подтвердить и таким примером: если бы в газообразной молекуле КСl сохранились свойства, присущие свободным ионам K^+ и Cl^- , то тогда бы межатомному расстоянию $2,67 \text{ \AA}$ отвечало значение $\mu_{КСl} = 12,8 D$; в действительности же $\mu_{КСl} = 11,05 D$.

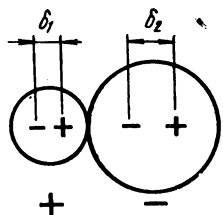


Рис. 97. Взаимная поляризация ионов

2. Поляризация ионов. Можно рассматривать отклонение от чисто ионной связи в любом соединении и с других позиций — считать, что ионы, входящие в молекулу, действуют друг на друга. Данный эффект не был учтен при выводе уравнения (III.106); это является одной из причин его расхождения с опытом.

Влияние друг на друга близко расположенных противоположно заряженных ионов вызывает их взаимную *поляризацию*. При сближении ионов происходит смещение электронов по отношению к ядру и возникает индуцированный дипольный момент $\mu_{инд}$ (рис. 97). Отклонение от уравнения (III.106) тем значительнее, чем сильнее поляризуются ионы. Так как этот процесс усиливает связь между ионами, то расчет по (III.106) приводит к преуменьшенным результатам.

Для оценки величины коэффициента поляризуемости α (см. стр. 137) следует учесть, что α измеряется в единицах длины в кубе. Действительно, индуцированный дипольный момент определяется произведением заряда на длину диполя; в то же время он выражается произведением αE , где напряженность поля E в соответствии с законом Кулона равна $(F/e) = e/r^2$. Отсюда следует, что поляризуемость имеет указанную выше размерность, т.е. является мерой занимаемого частицами пространства. В первом приближении можно принять, что

$$\alpha \approx r^3, \quad (III.107)$$

т. е. $\alpha \approx 10^{-24} \text{ см}^3$. Это подтверждают данные, приведенные в табл. 17.

Процесс поляризации является двусторонним — в нем сочетаются, *поляризуемость* ионов с их *поляризующим действием*.

Поляризуемость ионов зависит от типа их электронной «структуры», заряда и размера. Так как наименее прочно связана с ядром внешняя электронная оболочка, то ради упрощения в первом приближении можно принять, что поляризация иона обусловлена только деформацией этой оболочки, т.е. смещением внешних электронных слоев двух ионов относительно их ядер. При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризация минимальна у ионов с конфигурацией благородного газа и максимальна у ионов с 18 внешними электронами; α имеет промежуточное значение у ионов переходных элементов с незавершенной d -оболочкой. Большая поляризуемость ионов неблагородно-

газового типа объясняется большим числом внешних электронов у них.

Таблица 17

Поляризуемость α (\AA^3) и кубы радиусов r^3 (\AA^3) некоторых ионов

Ион	α	r^3	Ион	α	r^3	Ион	α	r^3	Ион	α	r^3
Li ⁺	0,029	0,32	Be ²⁺	0,008	0,043	F ⁻	0,96	2,35	O ²⁻	2,74	2,30
Na ⁺	0,187	0,92	Mg ²⁺	0,103	0,29	Cl ⁻	3,57	5,92	S ²⁻	8,94	5,3
K ⁺	0,888	2,35	Ca ²⁺	0,552	0,97	Br ⁻	4,99	7,5	Se ²⁻	11,4	7,0
Rb ⁺	1,49	3,18	Sr ²⁺	1,02	1,40	I ⁻	7,57	10,6	Te ²⁻	16,1	9,4
Cs ⁺	2,57	4,67	Ba ²⁺	1,86	2,40						

По подгруппам (одинаковые электронная структура и заряд ионов) поляризуемость растет (табл. 17). Это объясняется тем, что увеличение числа электронных слоев у ионов-аналогов приводит одновременно к отдалению внешнего электронного слоя от ядра и к усилению экранирования ядра внутренними электронными слоями, что и способствует более интенсивной деформации ионов.

Если данный элемент образует ионы различного заряда, то его поляризуемость будет тем меньше, чем больше его заряд, так как рост последнего приводит к уменьшению радиуса иона и упрочнению связи электронов с ядром.

В ряду изoeлектронных ионов с благородногазовой конфигурацией поляризуемость растет с уменьшением положительного заряда (например, в ряду $\text{Mg}^{+2} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F}^- - \text{O}^{2-}$, см. табл. 17). В подобных рядах число электронных слоев одинаково и рост поляризуемости объясняется уменьшением заряда ядра.

Поляризующее действие ионов также зависит от их типа, заряда и радиуса. Оно тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются. Поэтому если данный элемент образует ионы различного заряда, то их поляризующая сила резко возрастает с зарядом, так как одновременно с увеличением заряда происходит уменьшение их радиуса. Наоборот, имеющие большие размеры многоатомные (комплексные) ионы, как правило, сильно деформируемые, обычно оказывают незначительное поляризующее действие.

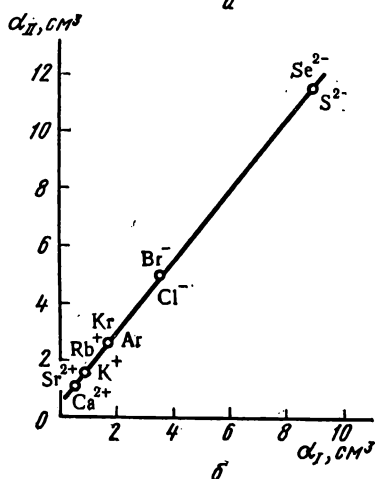
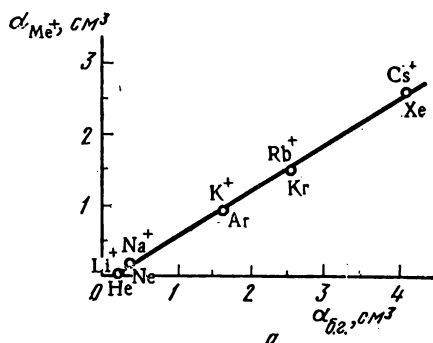
Следует обратить внимание на интенсивность поляризующего действия ионов. Воспользовавшись законом Кулона, оценим напряженность электрического поля на расстоянии $r = 10^{-7}$ см (10 \AA) от иона:

$$e/r^2 = (4,80 \cdot 10^{-10}) / (10^{-7} \cdot 10^{-7}) = 4,80 \cdot 10^4 \text{ эл.-ст. ед./см}^2$$

$$\text{или } 4,80 \cdot 10^4 \cdot 300 = 14,6 \cdot 10^6 \text{ В/см;}$$

это огромная величина.

Описанным закономерностям в изменении поляризуемости можно придать количественный характер, если воспользоваться методами сравнительного расчета. Это видно из примеров, представленных на рис. 98. На рис. 98, а сопоставлены значения α в рядах атомов благородных газов и изоэлектронных им однозарядных катионов подгруппы



Увеличение стягивания ионов в результате их деформации приводит к тому, что длина диполя оказывается меньше межъядерного расстояния (так, длина диполя в молекуле KCl равна 1,67 Å, в то время как межъядерное расстояние составляет 2,67 Å). Это различие особенно велико у водородсодержащих соединений. Если пренебречь размерами иона водорода, то в случае чисто ионной связи расстояние между ядрами водорода и галогена должно равняться $r_{\text{H-X}}$. Однако $d_{\text{H-X}} < r_{\text{H-X}}$ для всех X; так, $r_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ Å}$, а $d_{\text{H-Cl}} = 1,27 \text{ Å}$. Это означает, что в отличие от других катионов протон проникает внутрь электронной оболочки аниона. Внедрившись в анион, протон оказывает сильное поляризующее действие, что приводит к резкому уменьшению полярности водородных соединений (по сравнению с аналогичными соединениями других катионов). Поляризационный же эффект приводит к тому, что диполь HCl имеет длину не 1,27, а всего 0,22 Å. Наконец, проникновение протона внутрь аниона обуславливает уменьшение деформируемости последнего.

Поляризация ионов, представляющая собой ту или иную степень смещения электронов, имеет очень большое значение, так как она, приводя к сокращению межатомных расстояний и, как следствие, к уменьшению дипольного момента, превращает ионную связь в полярную ковалентную. С увеличением деформируемости аниона может произойти полный переход электронов от него к катиону, т. е. образуется ковалентная связь; последняя отличается от ионной рядом признаков, в частности направленностью. Наоборот, чем меньше поляризация иона (например, аниона), тем ближе соединения данного атома к ионному типу. Так как поляризация резко увеличивается с ростом заряда ионов, то становится очевидным, что среди соединений типа A^+B^{2-} или $A_2^+B^{2-}$ и тем более $A^{3+}B^{3-}$ (или $A_3^+B^{3-}$) не может быть веществ с чисто ионным типом связи (даже для благородногазовых структур).

Поляризационные представления важны и потому, что они позволяют внести соответствующие коррективы в схему Косселя и тем самым точнее описать свойства самых разнообразных соединений, их индивидуальные особенности.

3. Влияние поляризации на свойства веществ. Поляризуемость и поляризующее действие объясняют многие особенности различных веществ.

Поляризация ионов в молекуле, или, иными словами, наличие в ней определенной доли ковалентной связи, увеличивает ее прочность. К уравнению для расчета энергии связи (III.106) в этом случае нужно добавить член, учитывающий поляризацию $E_{\text{п}}$; тогда оно примет вид

$$-E_{\text{AB}} = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) + E_{\text{п}} + E_{\text{в}} - I_{\text{A}}. \quad (\text{III.108})$$

Не нужно, однако, думать, что молекулы со значительной долей ковалентной связи всегда более прочны, чем ионные соединения. Здесь следует различать устойчивость в отношении распада на ионы и устойчивость в отношении распада на атомы.

Уравнение (III.108) выражает энергию образования молекулы из

атомов; эта величина сильно зависит от энергии ионизации атома I_A , которая может изменяться в широких пределах. Из уравнения (III.108) видно, что увеличение I_A ведет к уменьшению энергии разрыва связи. Энергия распада молекулы на ионы определяется двумя первыми членами уравнения (III.108).

Сказанное можно иллюстрировать сопоставлением двух веществ: HgCl_2 и CaCl_2 . Молекула HgCl_2 , содержащая сильно поляризующийся ион Hg^{2+} , гораздо труднее распадается на ионы, чем CaCl_2 ; в 0,1 н. водном растворе сулема практически недиссоциирована, тогда как хлорид кальция диссоциирован полностью. Однако энергия ионизации атома ртути ($I_1 = 10,4$ эВ, $I_2 = 18,7$ эВ) значительно больше энергии ионизации атома кальция ($I_1 = 6,1$ эВ, $I_2 = 11,9$ эВ); поэтому молекула HgCl_2 гораздо менее прочна в отношении распада на атомы, чем молекула CaCl_2 .

Поляризация приводит к уменьшению расстояния между ионами и к увеличению энергии связи между ними. Поэтому, например, хотя r_{Ag^+} соизмерим с r_{Na^+} и r_{K^+} , однако поляризующее влияние Ag^+ гораздо больше, чем Na^+ и K^+ . Это одна из причин того, почему AgCl растворяется в воде гораздо хуже, чем NaCl и KCl . В ряде соединений данного катиона с анионами-аналогами (например, с Cl^- , Br^- и I^-) степень диссоциации в растворах, как правило, уменьшается — сказывается возрастание поляризуемости аниона.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, т. е. понижает температуру плавления, и тем значительнее, чем сильнее деформируется в результате поляризации кристаллическая решетка. Так, хотя у RbF и TlF радиусы катионов совпадают, однако ион Tl^+ сильнее поляризуется и оказывает значительно большее поляризующее действие на ион F^- , чем ион Rb^+ ; это сказывается, в частности, на температурах плавления указанных солей: $(t_{\text{пл}})_{\text{RbF}} = 780$, а $(t_{\text{пл}})_{\text{TlF}} = 327^\circ\text{C}$.

Наличие максимумов на кривых зависимости температуры плавления от молекулярного веса для галогенидов щелочных металлов делается понятным, если учесть ослабление поляризующего действия катионов в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ и усиление поляризуемости в ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$.

Повышение температуры обычно способствует поляризации; как как нагревание увеличивает размах колебаний ионов и тем самым сближает их, то оно может привести к подтягиванию одних ионов к другим, т. е. к перестройке структуры вещества; происходит полиморфное превращение (см. стр. 248). Не исключена возможность того, что нагревание вызовет полное перетягивание электрона (электронов) от аниона к катиону. В результате произойдет термическая диссоциация вещества. Чем сильнее поляризация (поляризующее действие), тем ниже температура диссоциации. Поэтому, например, $t_{\text{дисс}}$ падает для данного катиона от MeCl к MeI и для данного аниона от NaX к LiX . Другой пример: если разложение CaI_2 требует высоких температур, то реакция $\text{AuI}_3 = \text{AuI} + \text{I}_2$ происходит при низких температурах; при еще более низких температурах должна идти диссоциация CuI_2 ; поэтому в обычных условиях это вещество не существует.

Уменьшение температуры разложения с увеличением поляризующей силы можно проиллюстрировать и на более сложных объектах, где механизм термической диссоциации иной. Действительно, CdCO_3 ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$) разлагается при 360°C , а CaCO_3 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$) — при 850°C . В данном случае процесс протекает по уравнению



так как один из атомов кислорода поляризован не только углеродом, но и металлом (*контрполяризация*). Различие в поляризации связей Me—O и O—C с температурой уменьшается, что и приводит в конце концов к диссоциации. Эта контрполяризация в ряду однотипных ионов (например, Ca^{2+} — Sr^{2+} — Ba^{2+}) ослабевает, что и объясняет повышение температуры диссоциации соответствующих карбонатов. Контрполяризация может стать столь значительной, что соединение окажется устойчивым только при очень низких температурах.

Химикам хорошо известно, что свободные кислородсодержащие кислоты, как правило, менее устойчивы, чем большинство их солей. Примером могут служить H_2CO_3 и H_2SO_3 . Это объясняется, во-первых, очень сильным поляризующим действием H^+ и, во-вторых, иным характером контрполяризации. Протон, внедряясь в кислородный анион, снижает его заряд и уменьшает деформируемость; поэтому HCO_3^- и HSO_3^- менее устойчивы, чем, соответственно, CO_3^{2-} и SO_3^{2-} . Второй протон делает частицу еще менее устойчивой, поэтому и H_2CO_3 , и H_2SO_3 легко теряют воду. Это является также одной из причин того, что кислородсодержащие кислоты — более сильные окислители, чем их соли.

Деформируемость электронной оболочки сказывается и на оптических свойствах веществ. Поглощение тех или иных лучей связано с возбуждением внешних электронов. Электронные переходы отвечают тем меньшим энергиям, чем более поляризуема частица. Если последняя устойчива, то возбуждение требует больших энергий; им отвечают ультрафиолетовые лучи. Если атом (ион) легко поляризуется, то возбуждение возникает при небольших энергетических затратах; им отвечает видимая часть спектра. Вещество оказывается окрашенным. Поэтому наряду с веществами, цветность которых обусловлена окраской содержащегося в них иона (ионов), существуют окрашенные соединения, образованные бесцветными ионами; в таких случаях цветность соединения является результатом межионного взаимодействия. Чем больше поляризация и поляризующее действие ионов, тем больше оснований ждать появления окраски. Очевидно также, что с усилением этих эффектов окраска должна углубляться. Эти соображения можно подтвердить множеством примеров. Ограничимся некоторыми из них, причем предоставим читателю возможность самому объяснить каждый. PbI_2 окрашен, CaI_2 бесцветен; среди сульфидов металлов встречается гораздо больше окрашенных соединений, чем среди оксидов; в ряду NiCl_2 — NiBr_2 — NiI_2 окраска углубляется; если бромид данного элемента не окрашен, то вряд ли будет окрашен его хлорид; можно назвать ряд веществ, приобретающих окраску при нагревании,

4. Полярная связь и электроотрицательность. Связи с молекулах A_2 и B_2 , содержащих одинаковые атомы, ковалентны. Если бы в молекуле AB связь также была ковалентной, то, по предположению Полинга, соблюдалось бы равенство

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \quad (\text{III.109})$$

(где E — энергия соответствующих связей), иначе говоря, в выражении

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \quad (\text{III.110})$$

ΔE равнялось бы 0 (замена среднего арифметического средним геометрическим приводит к тому, что во всех случаях ΔE оказываются величинами положительными).

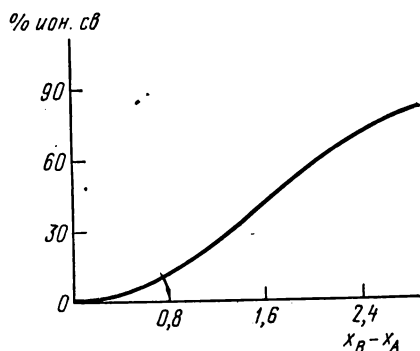


Рис. 99. Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей (по Полингу)

Энергия несимметричной связи, вычисленная по уравнению (III.109), всегда меньше найденной из опыта. Это объясняется тем, что ковалентная связь между различными атомами всегда в той или иной степени полярна. По степени отклонения величины ΔE от нуля можно судить о степени полярности ковалентной связи и тем самым о способности атомов притягивать к себе электроны (характер изменения ΔE и дипольного момента одинаков, а последний возрастает с увеличением степени полярности связи).

Величина ΔE зависит от разности электроотрицательностей элементов. Полинг нашел, что эту зависимость можно выразить приближенным соотношением

$$\Delta E = \text{const} (x_B - x_A)^2 \quad (\text{III.111})$$

Электроотрицательности в системе Полинга выбраны такими, чтобы их разность давала ΔE в электрон-вольтах ($\text{const} = 1$); электроотрицательность фтора принята равной 4,0. (Если нужно получить ΔE в килокалориях, то величину const берут равной 23,06.) Сочетание уравнений (III.110) и (III.111) позволяет вычислить величину E_{A-B} .

При $x_A = x_B$ связь ковалентна и $\Delta E = 0$, при $x_A \neq x_B$ связь полярна. Чем значительнее отличаются друг от друга x_A и x_B , тем более полярна эта связь; если $x_A \ll x_B$, то связь можно считать ионной. Таким образом, с увеличением разностей электроотрицательностей растет степень ионности связи. Рис. 99 приближенно выражает зависимость между степенью ионности связи и разностью электроотрицательностей элементов. Из рис. 99 следует, что только для фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых $x_A - x_B = 2,8 \div 3,3$, связь можно считать близкой к ионной.

Вновь подчеркнем приближенность концепции электроотрицательности (см. стр. 133) и, в частности, принципиальную неточность уравнения (III.111) (см. также стр. 206). Ведь при образовании молекулы АВ может измениться количество связывающих и разрыхляющих электронов. Поэтому не всегда будет оправдана связь энергии взаимодействия только с частично ионным характером связи. Расчет электроотрицательности по Полингу может привести к значительным расхождениям между опытными и рассчитанными значениями энергий связи (особенно при большом различии в значениях χ_A и χ_B), однако он удобен для приближенных оценок и для целей систематизации.

Глава шестая

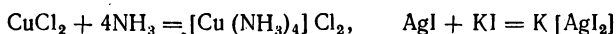
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. Комплексные соединения. В структуре комплексных соединений можно различить *координационную (внутреннюю) сферу* — группировку, состоящую из центральной частицы — *комплексообразователя* — иона или атома и окружающих его *лигандов (аддендов)* молекул или ионов противоположного знака. В формулах комплексных соединений координационная сфера обозначается квадратными скобками. Примерами подобных веществ являются $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется *координационным числом*. Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют *внешнюю сферу* комплекса.

Координационная сфера сохраняется и в растворах комплексных соединений; например, перечисленные вещества диссоциируют в растворах с образованием *комплексных ионов* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Изложенные здесь представления о строении комплексных соединений лежат в основе *координационной теории*, выдвинутой и разработанной во второй половине прошлого века Вернером (Швейцария). Координационная теория, подобно теории Бутлерова для органических веществ, дала возможность установить строение комплексов задолго до разработки физических методов определения структуры, которые полностью подтвердили ее выводы.

Многие комплексы могут быть получены в результате соединения обычных веществ, например



Имеется также много других методов синтеза комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях; велика роль комплексов в биологических процессах; достаточно сказать, что комплексными соединениями являются два вещества, без которых невозможна жизнь высших

животных и растений — гемоглобин (комплексобразователь Fe^{2+}) и хлорофилл (комплексобразователь Mg^{2+}).

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также и вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. *неэлектролиты*. Вот несколько примеров:

кислоты	основания	соли	неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Комплексообразование особенно характерно для ионов переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для ионов Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} и ионов элементов VIII группы периодической системы.

Лигандами в комплексных соединениях часто бывают ионы галогенов CN^- , NCS^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} и нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , N_2H_4 (гидразин), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин), $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (этилендиамин).

Координационное число для некоторых комплексобразователей постоянно, например, во всех комплексах Cr^{3+} и Pt^{4+} оно равно 6; однако для большинства ионов-комплексобразователей оно может быть различным, зависящим от природы лигандов и условий образования комплексов, например в комплексах Ni^{2+} встречаются координационные числа 4 и 6. Самыми обычными координационными числами в комплексах являются 6 и 4; известно очень мало комплексов с координационным числом, большим 8.

Некоторые лиганды имеют в своих молекулах несколько групп, которыми они могут присоединяться к комплексобразователю. Например, в молекуле $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ содержатся две группы NH_2 , которые легко присоединяются к ионам Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} и др. Каждый из этих лигандов может занимать в комплексах место двух обычных лигандов, таких, как молекулы NH_3 или H_2O ; *координационная емкость (денатность)* $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ равна двум. Известны лиганды с координационной емкостью, равной трем, четырем и более.

Среди комплексных соединений различают: *аквасоединения* (лиганды — молекулы H_2O), например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$; *аммиакаты* (лиганды — молекулы NH_3), например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; *гидроксоединения* (лиганды — ионы OH^-), например $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, и *ацидокомплексы* (лиганды — кислотные остатки), например $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; известно также много соединений *смешанного типа*: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_4$.

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей (NaCl — хлорид натрия, K_2SO_4 — сульфат калия и т. п.) с той лишь разницей, что указываются лиганды и степень окисления центрального иона. Молекулы H_2O и NH_3 обозначаются

соответственно «акво» и «аммин». Вот несколько примеров, иллюстрирующих номенклатуру комплексов:

$K_2[PtCl_6]$ — гексахлороплатинат (IV) калия; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — хлорид гексааквохрома (III); $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлордиамминплатина (II); $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]ClO_4$ — перхлорат хлоронитротетраамминкобальта (III); $K_2[Zn(OH)_4]$ — тетрагидроксоцинкат (II) калия.

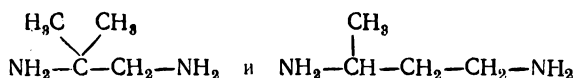
2. Изомерия комплексных соединений. Среди комплексных соединений, так же как и среди органических молекул, широко распространено явление изомерии. Именно изучение изомерии комплексов впервые позволило установить их пространственное строение.

Кратко рассмотрим основные типы изомерии комплексных соединений.

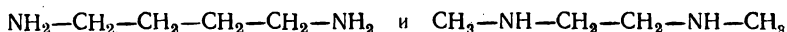
Ионизационная изомерия связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения, например $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$; $[Co(en)_2(NO_2)Cl]Cl$ и $[Co(en)_2Cl_2]NO_2$. Молекула этилендиамина $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ сокращенно обозначена *en*.

Координационная изомерия присуща тем соединениям, в которых как катион, так и анион являются комплексными; она обусловлена различным распределением лигандов между комплексообразователями. Примерами таких изомеров служат: $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

Изомерия лигандов возможна в тех случаях, когда являющиеся лигандами молекулы или ионы могут существовать в нескольких изомерных формах. Такой вид изомерии наблюдается, например, когда лигандами являются соединения



или



Так же, как и для органических молекул, для комплексов характерны виды изомерии, связанные с различным пространственным расположением частиц, *цис* — *транс*-изомерия и зеркальная изомерия.

Для комплексов с координационным числом 4 *цис* — *транс*-изомерия возможна, когда четыре лиганда находятся в одной плоскости. Примером являются



При тетраэдрическом расположении лигандов *цис* — *транс*-изомерия невозможна.

Примером зеркальных изомеров являются комплексы хрома (III), содержащие две молекулы этилендиамина. Координационное число Cr^{+3} равно 6; лиганды располагаются по вершинам октаэдра, в центре

которого находится ион Cr^{3+} . Молекула этилендиамина, имеющая изогнутую форму, присоединяется к иону хрома двумя группами NH_2 (как уже указывалось, она занимает два координационных места). При наличии в октаэдрическом комплексе двух молекул этилендиамина возможны два варианта структуры, показанные на рис. 100; эти формы относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению.

Как и в случае органических соединений, зеркальные изомеры комплексов имеют совершенно одинаковые химические и физические свойства. Они различаются лишь асимметрией кристаллов и в различных направлениях вращают плоскость поляризации света.

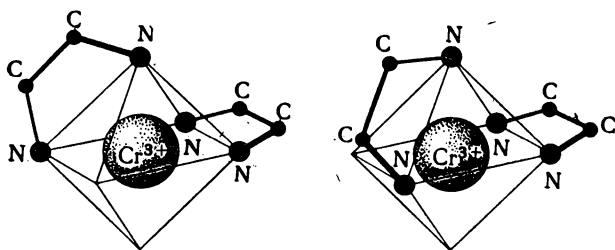


Рис. 100. Схематическое изображение структур зеркальных изомеров комплексов хрома с этилендиамин. Атомы водорода в молекуле этилендиамина не показаны

Существование зеркальной изомерии комплексных соединений было предсказано Вернером на основании координационной теории. Им же были синтезированы такие соединения.

3. Объяснение химической связи в комплексах с помощью электростатических представлений. Теория, объясняющая образование комплексных соединений, впервые начала разрабатываться в 1916—1922 гг. в исследованиях Косселя и Магнуса (Германия). В ее основу были положены электростатические представления. Очевидно, ион-комплексобразователь притягивает к себе как ионы противоположного знака, так и полярные молекулы. С другой стороны, окружающие комплексобразователь частицы отталкиваются друг от друга; при этом энергия отталкивания тем значительней, чем больше частиц группируется вокруг центрального иона.

Если считать, как это делали Коссель и Магнус, взаимодействие частиц в комплексах чисто электростатическим, происходящим по закону Кулона, то может быть подсчитана энергия связи лигандов с комплексобразователем. В этих расчетах комплексобразователь и лиганды рассматривались как недеформируемые заряженные сферы. Читатели легко могут провести такие вычисления для ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (тетраэдрическое строение), $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (октаэдрическое расположение лигандов), $[\text{AgI}_2]^-$ (линейная структура), воспользовавшись величинами соответствующих ионных радиусов.

Эти вычисления дают правильный порядок величины энергии связи в комплексах указанного типа. Для комплексов, где лигандами являются полярные молекулы, результаты расчета хуже; они могут быть несколько улучшены, если учесть эффект поляризации (см. стр. 206).

Расчеты Косселя и Магнуса показали также, что при значительном увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними настолько возрастают, что комплексы становятся непрочными. Так, было найдено, что достаточно прочные комплексы должны в случае одновалентных комплексообразователей иметь координационные числа 2 и 3, в случае двухвалентных 4, для трехвалентных 4, 5 и 6. Эти результаты довольно близки к тому, что наблюдается в действительности.

Таким образом, электростатические представления указали в принципе причину образования комплексных соединений, позволили теоретически оценить их прочность и в первом приближении объяснить наблюдаемые координационные числа.

Однако представление о комплексах как агрегатах, состоящих из недеформируемых заряженных сфер, является, конечно, очень грубой моделью и поэтому не может объяснить многих их особенностей.

Так, электростатические представления не могут объяснить, почему ряд комплексов с координационным числом 4 имеет плоское строение (комплексы Cu^{2+} , Pt^{2+} и др.), ведь если пользоваться моделью заряженных шаров, то энергетически наиболее выгодным является тетраэдрическое расположение четырех лигандов вокруг комплексообразователя.

Указанная модель оказалась также совершенно непригодной для объяснения магнитных свойств комплексных соединений. Как мы знаем (см. приложение 8), исследование магнитных свойств вещества позволяет определить число неспаренных электронов. Поскольку, согласно представлениям Косселя и Магнуса, взаимодействие ионов с лигандами не приводит к изменению электронного строения, число неспаренных электронов иона в комплексе должно быть таким же, как и у свободного иона. Однако опыт показывает, что в комплексах это число может быть иным, причем разным в зависимости от природы лигандов. Так, у иона Fe^{2+} имеется 4 неспаренных электрона; столько же их в комплексе $[\text{FeF}_6]^{4-}$; однако в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ все электроны являются спаренными.

Поэтому современная теория наряду с электростатическими факторами учитывает также квантовомеханическое взаимодействие частиц.

4. Квантовомеханические методы трактовки химической связи в комплексных соединениях. В настоящее время для объяснения и расчета химической связи в комплексах используется несколько квантовомеханических методов.

В *методе валентных связей* предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь (см. стр. 177) за счет пар электронов, предоставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений.

Однако в ряде случаев этот метод встречает затруднения. Он также мало пригоден для количественных оценок.

Теория кристаллического поля, наоборот, основывается на чисто электростатической модели. Однако в отличие от первоначальной теории Косселя и Магнуса здесь рассматриваются изменения в электронном оболочках иона-комплексобразователя, происходящие под действием лигандов. Эта теория оказалась чрезвычайно плодотворной. В настоящее время она имеет значительно большее применение, чем метод валентных связей.

Естественно, что теория кристаллического поля, исходящая из ионной модели, требует видоизменения в тех случаях, когда в комплексе имеется заметная доля ковалентной связи. Когда эта доля сравнительно невелика, используется *теория поля лигандов*, в которой наличие ковалентной связи учитывается введением определенных поправок в расчеты, проводимые методами теории кристаллического поля. В случае значительной доли ковалентной связи применяется *метод молекулярных орбиталей*, используемый с учетом представлений теории кристаллического поля (такой подход иногда также называют теорией поля лигандов).

5. Метод валентных связей. Мы знаем, что ион NH_4^+ образуется за счет неподеленной электронной пары, имеющейся в молекуле аммиака (см. стр. 179). Его формирование можно рассматривать как присоединение молекулы NH_3 к иону водорода. Аналогично можно трактовать присоединение молекул аммиака к ионам металлов, приводящее к образованию аммиакатов, например $\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Согласно теории валентных связей при образовании комплексов возникают донорно-акцепторные связи за счет неподеленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные гибридные орбитали комплексобразователя.

В приведенных примерах ионы Cu^+ и Zn^{2+} имеют законченный третий слой, в следующем, четвертом, слое у них имеются свободные s - и p -орбитали. Согласно изложенному в комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ две электронные пары молекул NH_3 занимают две sp -гибридные орбитали; такой вид гибридизации, как мы знаем, обуславливает линейную структуру частицы. В комплексе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ четыре электронные пары занимают sp^3 -гибридные орбитали; комплекс имеет тетраэдрическое строение.

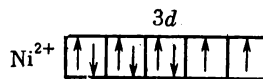
При образовании донорно-акцепторных связей в комплексах могут использоваться не только s - и p -орбитали, но и d -орбитали. В этих случаях согласно теории валентных связей возникает гибридизация с участием d -орбиталей. В табл. 18 приведены некоторые виды гибридизации и соответствующие им структуры. В последней графе этой таблицы указаны ионы-комплексобразователи, в комплексах которых метод валентных связей предполагает наличие данного типа гибридизации.

Вид гибридизации и структура комплекса определяются в основном электронным строением центрального иона, но они также зависят и

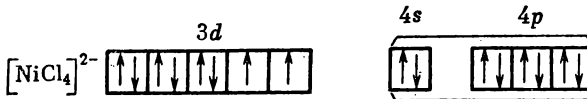
Виды гибридизации и соответствующие им структуры комплексов

Гибри- дизация	Структура	Ионы
sp	Линейная	Ag^+ , Hg^{2+}
sp^3	Тетраэдрическая	Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ti^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} (редко)
sp^2d	Плоская квадратная	Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+}
sp^3d^2	Октаэдрическая	Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{4+} , Pt^{4+}

от природы лигандов. Рассмотрим это на примере иона Ni^{2+} . Ион Ni^{2+} имеет конфигурацию d^8 ; в соответствии с правилом Хунда 8 d -электронов распределяются по квантовым ячейкам следующим образом:

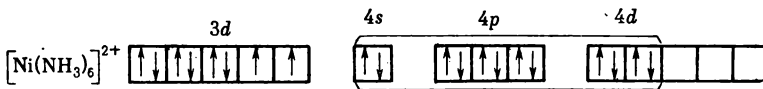


При образовании комплекса с ионами Cl^- , сравнительно слабо взаимодействующими с ионами Ni^{2+} (ион Cl^- — имеет большой радиус), электронные пары поступают на орбитали следующего электронного слоя. Это можно представить схемой



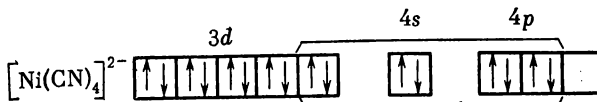
sp^3 -гибридизация, тетраэдрическое строение

С молекулами NH_3 ион Ni^{2+} взаимодействует сильнее, чем с ионами Cl^- ; поэтому он присоединяет 6 молекул NH_3 , образуя ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, имеющий строение



sp^3d^2 -гибридизация, октаэдрическое строение

Еще более сильно ион Ni^{2+} взаимодействует с ионами CN^- . В этом случае происходит спаривание двух d -электронов иона Ni^{2+} и образовавшаяся свободная ячейка заполняется электронной парой иона CN^- :

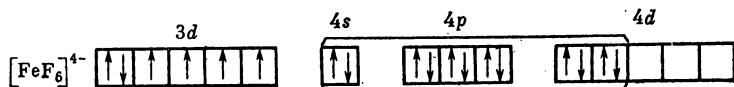


sp^2d -гибридизация, плоское квадратное строение

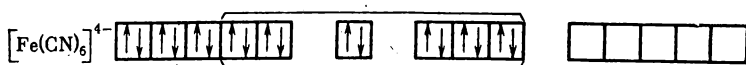
Из приведенного примера мы видим, что число неспаренных электронов в комплексах, образуемых одним и тем же ионом металла, мо-

жет быть различным. Так, в $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ оно равно 2, а в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ неспаренных электронов нет; первые два комплекса парамагнитны, третий — диамагнитен.

Из приведенного примера видно также, что гибридизация с участием d -орбиталей может быть двух видов: с использованием внешних d -орбиталей ($4d$ в случае $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и с использованием внутренних d -орбиталей ($3d$ для $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$). Вот еще пример «внешней» и «внутренней» гибридизации:



«внешняя» sp^3d^2 -гибридизация; комплекс парамагнитен



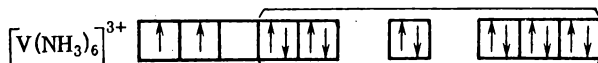
«внутренняя» sp^3d^2 -гибридизация; комплекс диамагнитен

С помощью метода ВС можно предсказать *реакционную способность* комплексных соединений. Последняя в значительной степени определяется *скоростью обмена* лигандов комплекса на другие ионы или молекулы, происходящего в растворе. Условиями, благоприятствующими обмену лигандов, являются: 1) «внешняя» гибридизация и 2) наличие у комплексообразователя свободных «внутренних» d -орбиталей.

В случае «внешней» гибридизации связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при наличии «внутренней» гибридизации. Поэтому один из лигандов сравнительно легко может отделиться от комплекса, предоставив свое место другой находящейся в растворе частице. Так, комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, в котором имеет место «внешняя» гибридизация, гораздо более реакционноспособен, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, где гибридизация «внутренняя».

При наличии свободных «внутренних» d -орбиталей механизм обмена другой. В этом случае благодаря существованию свободной орбитали становится возможным присоединение к комплексу дополнительной частицы из тех, что находятся в растворе. После такого присоединения может произойти отщепление одного из лигандов. Таким образом, происходит замена одного из лигандов в комплексе.

В качестве примера, иллюстрирующего применение приведенного правила, укажем на комплексы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Согласно методу валентных связей этим комплексам можно приписать следующее строение:



Второй комплекс гораздо более реакционноспособен, чем первый, что объясняется наличием свободной «внутренней» d -орбитали.

6. Теория кристаллического поля. Эта теория рассматривает воздействие лигандов на d -орбитали иона-комплексообразователя. Форма и пространственное расположение d -орбиталей представлены на рис. 18. В свободном атоме или ионе энергии всех d -электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы — эти электроны занимают один энергетический уровень. Лиганды, присоединенные к положительному иону, являются или отрицательными

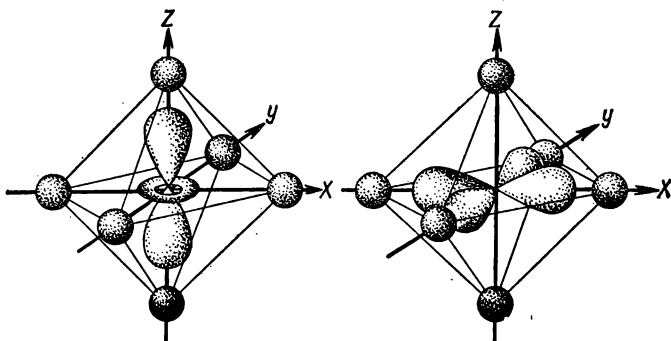


Рис. 101. Орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ в октаэдрическом поле

ионами, или полярными молекулами, повернутыми к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронными облаками d -электронов и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии d -электронов. Однако воздействие лигандов на различные d -орбитали неодинаково. Энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d -орбиталях, удаленных от лигандов, меньше — под действием лигандов происходит *расщепление энергетических уровней d -орбиталей*.

Рассмотрим ситуацию, возникающую при октаэдрическом и тетраэдрическом расположениях лигандов вокруг комплексообразователя.

Как видно из рис. 101, в октаэдрическом окружении орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, обозначаемые d_{γ} , располагаются таким образом, что они подвергаются сильному воздействию поля лигандов. Электроны, занимающие эти орбитали, имеют большую энергию. Электроны, находящиеся на орбиталях d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (их принято обозначать d_{ϵ}), наоборот, обладают меньшей энергией. На рис. 102 показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом поле.

При тетраэдрическом окружении иона лигандами, как видно из рис. 103, орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ обладают более низкой энергией, а орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} — более высокой. Возникающее расщепление энергетических уровней схематически показано на рис. 104.

Величина *энергии расщепления* Δ зависит от природы лигандов и от конфигурации комплекса. Если лиганды и их расстояния от центра

комплексобразователя одинаковы, то величина Δ для тетраэдрического окружения составляет $4/9$ величины Δ для октаэдрического окружения.

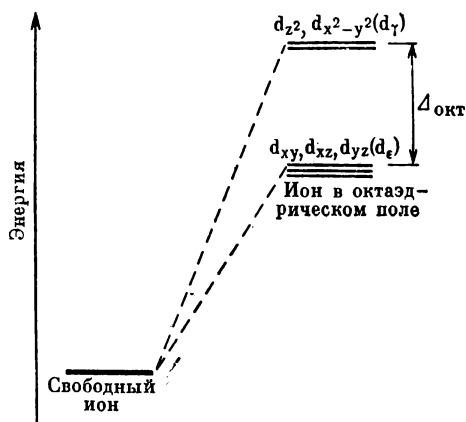


Рис. 102. Расщепление энергетических уровней d -электронов в октаэдрическом поле

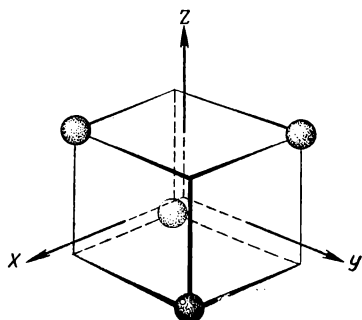


Рис. 103. Расположение координатных осей в тетраэдрическом комплексе

Величина энергии расщепления Δ может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и может быть определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений.

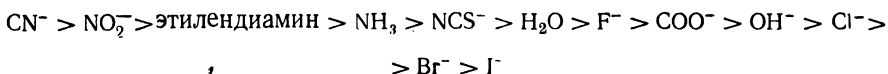
Как мы знаем (см. стр. 130), спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой области связан с переходами электронов с одних энергетических уровней на другие. Вещество поглощает те кванты света, энергия которых равна энергии соответствующих электронных переходов. Спектр поглощения (а следовательно, и окраска) большинства комплексов d -элементов обусловлен электронными переходами с низшей d -орбитали на d -орбиталь с более высокой энергией. Так, например, комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет максимум поглощения при волновом

числе $\bar{\nu} = 20\,300\text{ см}^{-1}$. Это обуславливает фиолетовую окраску данного комплекса. Ион Ti^{3+} имеет только один d -электрон, в октаэдрическом

комплексе этот электрон может переходить с d_e -орбитали на d_T -орбиталь; энергия квантов, отвечающая $\bar{\nu} = 20\,300\text{ см}^{-1}$ (что в пересчете на г-ион составляет 57 ккал), равна в соответствии с изложенным выше величине Δ .

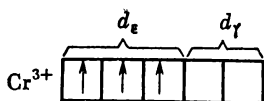
Таким образом, теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы элементов вставных декад окрашены, в то время как ионы, имеющие конфигурацию благородных газов, бесцветны. Становится также понятным, почему ионы Cu^+ бесцветны, тогда как ионы Cu^{2+} окрашены: ион Cu^+ имеет конфигурацию d^{10} ; здесь заполнены все d -орбитали, поэтому переходы электронов с одной d -орбитали на другую невозможны, у иона Cu^{2+} (d^9) одна d -орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию d^{10} ионы Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} .

Как уже указывалось, величина Δ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения Δ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Приведенная последовательность называется, *спектрохимическим рядом*.

Если количество d -электронов у комплексообразователя не превышает число d -орбиталей с низкой энергией, то они, естественно, располагаются на этих орбиталях. Например, три d -электрона иона Cr^{3+} в октаэдрическом поле занимают три d -орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, ибо электронные облака d_e -орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов Cr^{3+} известно очень много.

Как мы знаем (см. стр. 48), электроны распределяются по квантовым ячейкам — орбиталям — в соответствии с правилом Хунда: при достаточном количестве ячеек в каждой из них располагается по одному электрону. Это объясняется тем, что электроны отталкиваются друг от друга и потому стремятся занять различные орбитали. Для того чтобы перевести электрон с орбитали, где он один, на другую орбиталь, где уже имеется электрон, требуется затрата некоторого количества энергии P ; величина P может быть определена квантовомеханическим расчетом. В связи с этим при наличии в ионе комплексообразователя большего количества электронов, чем число орбиталей с низкой энергией, могут возникать две ситуации. При $\Delta < P$ электроны централь-

ного иона в комплексе занимают те же орбитали, что и в свободном ионе. Ион металла находится в состоянии с *высоким спином*. Если же $\Delta > P$, то кристаллическое поле вызывает переход электронов в уже занятые ячейки с более низкой энергией; в результате спаривания электронов спин уменьшается — ион металла находится в состоянии с *низким спином*.

В табл. 19 приведены для различных комплексов определенные из спектров поглощения величины Δ , вычисленные значения P и данные о спиновом состоянии иона, полученные из магнитных измерений. Как видно, приведенные в табл. 19 сведения находятся в соответствии с вышеизложенным. Таким образом, теория кристаллического поля устанавливает количественную взаимосвязь между магнитными и спектральными характеристиками комплексов, что не удается сделать с помощью метода валентных связей.

Таблица 19

Характеристика ионов в октаэдрическом поле

Конфигурация	Ион	P , ккал/г-ион	Лиганды	Δ , ккал/г-ион	Спиновое состояние
d^4	Cr^{2+}	67,2	H_2O	39,7	Высокое
	Mn^{3+}	80,0	H_2O	60,0	»
d^5	Mn^{2+}	72,8	H_2O	22,3	»
	Fe^{3+}	85,7	H_2O	39,1	»
d^6	Fe^{2+}	50,3	H_2O	29,7	»
			CN^-	94,3	Низкое
	Co^{3+}	60,0	F^-	37,1	Высокое
d^7			NH_3	65,8	Низкое
	Co^{2+}	64,3	H_2O	26,6	Высокое

Неполное укомплектование электронами орбиталей d_e или d_t нарушает симметрию комплекса; это нарушение может быть очень сильным. Так, например, у иона Cu^{2+} , имеющего конфигурацию d^9 , в октаэдрическом окружении на орбитали $d_{x^2-y^2}$ находится только один электрон. Эта орбиталь экранирует заряд ядра меньше, чем другие; поэтому расположенные около нее четыре лиганда (рис. 101) будут связаны значительно прочнее, чем два других; последние могут легко отщепляться от комплекса. Поэтому для иона Cu^{2+} характерно координационное число 4 и плоское строение комплексов.

Действие поля лигандов оказывает влияние на самые различные свойства соединений d -элементов. Следует учитывать, что ионы в водных растворах, как мы увидим ниже, образуют *гидратные комплексы*. В кристаллах ионы находятся в окружении своих соседей, т.е. в состоянии, аналогичном тому, которое имеет место в комплексах (отсюда и возник термин «теория кристаллического поля»). Мы ограничимся рассмотрением закономерностей изменения радиусов ионов.

Как мы знаем (см. стр. 83), радиусы ионов элементов вставных декад имеют тенденцию уменьшаться с ростом порядкового номера. Однако при общей тенденции к уменьшению зависимость радиусов ионов от заряда ядра имеет довольно сложный характер. Данная зависимость для радиусов двухзарядных ионов в октаэдрическом окружении в ряду Ca^{2+} — Zn^{2+} представлена на рис. 105. Эта закономерность хорошо объясняется теорией кристаллического поля. Действительно, при переходе от Ca^{2+} к V^{2+} d -электроны попадают на слабо экранирующие d_e -орбитали, что вызывает сильное уменьшение радиуса иона при возрастании заряда ядра. В ионах Cr^{2+} и Mn^{2+} заполняются сильно экранирующие d_g -орбитали и радиус ионов при увеличении заряда ядра не уменьшается, а растет. Аналогичная картина наблюдается у следующих элементов: электроны заполняют свободные места сначала в d_e -ячейках, а затем в d_g -ячейках.

Поскольку от величины ионных радиусов зависят прочность связи в соединениях, кислотно-основные свойства и другие характеристики, то в изменении этих свойств в ряду d -элементов наблюдаются аналогичные закономерности.

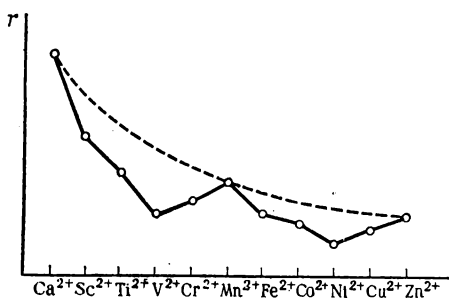


Рис. 105. Изменение радиусов ионов в ряду Ca^{2+} — Zn^{2+}

7. Молекулярные орбитали в комплексных соединениях. Поскольку теория кристаллического поля рассматривает центральную частицу комплекса как ион, ее результаты нельзя считать удовлетворительными, когда связь центрального атома с лигандами далека от ионной. О неточности ионной модели свидетельствует и спектрохимический ряд (стр. 223). В этом ряду, например, ион CN^- предшествует иону F^- . Однако ион F^- меньше иона CN^- и на основании электростатики следовало бы ожидать большего воздействия на центральный ион со стороны ионов F^- , чем CN^- .

Наиболее строгое рассмотрение вопроса о природе связи в комплексных соединениях достигается применением метода молекулярных орбиталей. Однако он значительно сложнее теории кристаллического поля; расчет энергии связи в комплексных соединениях по методу МО требует использования мощных вычислительных машин. В теории кристаллического поля расчеты несравненно проще, и ею нередко пользуются при рассмотрении объектов, к которым она не вполне применима, поскольку так можно получить ориентировочные оценки.

Волновая функция молекулярной орбитали (МО) в методе МО ЛКАО составляется из волновых функций атомных орбиталей (АО) атомов, образующих химическую связь. Каждый атом имеет много (строго говоря, бесконечно много) АО. Результат расчета свойств связи по методу МО ЛКАО получится тем точнее, чем больше АО введе-

но в МО. Однако весомый вклад в МО дают только те АО, энергия которых различается не сильно. Вклад АО в МО характеризуется величиной коэффициента c_i , с которым волновая функция АО ϕ_i входит в выражение МО. Для орбиталей, сильно отличающихся по энергии, величины c_i , определяемые вариационным методом, получаются очень малы; их можно приближенно считать равными нулю. Поэтому при составлении волновой функции по методу МО ЛКАО сильно отличающиеся по энергиям АО обычно не включают в МО.

Такой результат легко объяснить. Пусть в двух различных атомах 1 и 2 имеются две АО, сильно различающиеся по энергии. Пусть энергии АО (1) значительно ниже, чем энергия АО (2). Это означает, что электрон, находящийся на АО (1), значительно сильнее притягивается ядром атома 1, чем находящийся на АО (2) электрон притягивается ядром атома 2. Если к системе расположенных рядом ядер 1 и 2 добавлять электроны, то электрон, попав на АО (1), будет притянут ядром 1 и не поступит в «общее пользование» — он не образует химической связи. После заполнения АО (1) двумя электронами следующие электроны пойдут на АО (2), а не на составленную из АО (1) и АО (2) молекулярную орбиталь. Таким образом сильно отличающиеся по энергии АО не дают химической связи.

Указанное обстоятельство ограничивает набор АО, который вводится в волновую функцию МО. Однако при рассмотрении комплексных соединений этот набор все-таки получается очень большим.

Если для октаэдрического комплекса d -элемента, содержащего такие простые лиганды, как ионы F^- , ограничиться только орбиталями валентных электронов, то в выражение МО следует ввести орбитали центрального атома — одну s -орбиталь, три p -орбитали и пять d -орбиталей (всего 9 орбиталей) и по четыре орбитали от каждого лиганда (по одной s -орбитали и по три p -орбитали). Таким образом волновая функция МО для данного комплекса, записанная по методу ЛКАО, будет состоять из 33 членов; потребуется найти значения 33 коэффициентов c_i , т.е. решить систему из 33 уравнений с 33 неизвестными. Такая задача трудно решается даже при использовании электронной вычислительной машины.

Для упрощения расчетов по методу МО ЛКАО в теории комплексных соединений, как и в ряде других задач, используют учет особенностей симметрии атомных орбиталей. Дело в том, что не всякие атомные орбитали, даже обладающие близкими энергиями, составляют молекулярную орбиталь — образуют химическую связь. Помимо близости энергий АО необходимо, чтобы они обладали одинаковой симметрией. На рис. 106 показано наложение s - и p_y -атомных орбиталей. При этом p_y -орбиталь расположена перпендикулярно линии, соединяющей центры атомов (ось z). Хотя происходит взаимное наложение орбиталей, однако интегралы перекрывания и обменный в данном случае равны нулю — вклад наложения положительной части p_y -орбитали уничтожается противоположным по знаку вкладом отрицательной части — s - и p_y -орбитали обладают различной симметрией относительно вращения вокруг оси z . При повороте на 180° p_y -орбиталь меняет знак, а s -орбиталь не меняет. Кроме того, s -орбиталь совмещается сама с собой

при повороте на любой сколь угодно малый угол вокруг оси z , а p_y -орбиталь — лишь при повороте на 180° . Таким образом АО, обладающие различной симметрией, не нужно включать в МО. Это значительно упрощает выражения для волновых функций МО в комплексных соединениях.

Имеется строгая математическая теория, рассматривающая свойства симметрии; она использует понятия и методы раздела высшей алгебры, называемого *теорией групп*. С помощью теории групп находят выражения для волновых функций молекулярных орбиталей в комплексных соединениях. В данной книге невозможно привести это математическое рассмотрение. Мы изложим лишь его результаты для случая октаэдрического расположения лигандов вокруг центрального атома, которое характерно для многих комплексных соединений.

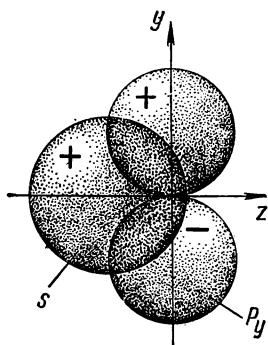


Рис. 106. Наложение s - и p_y -орбиталей; + и — знаки волновой функции

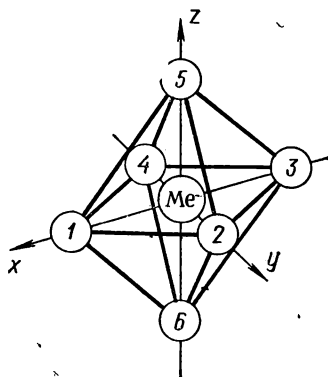


Рис. 107. Расположение координат и нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе

Волновая функция молекулярной орбитали ψ_{MO} в комплексе представляет собой линейную комбинацию, состоящую из орбитали центрального атома φ_{Me} и линейной комбинации определенных орбиталей лигандов $\Sigma c\varphi_L$, которая называется *групповой орбиталью лигандов*. Слово «групповая» указывает, что совокупность этих линейных комбинаций отвечает требованиям теории групп. Таким образом

$$\psi_{MO} = \alpha\varphi_{Me} \pm \beta \sum c\varphi_L, \quad (\text{III.112})$$

где α и β — коэффициенты, выбираемые, как и коэффициенты c , с помощью вариационного метода. Знак плюс в уравнении (III.112) отвечает связывающей орбитали, минус — разрыхляющей.

Мы рассмотрим результаты упрощенного варианта МО ЛКАО, где, как и в методе Хюккеля (см. стр. 193—203), считают равными нулю интегралы перекрывания. Тогда из условия нормировки получает-

ся, что

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1, \quad \sum c^2 = 1;$$

при этом, если связь между центральным атомом и лигандами вполне ковалентная, $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$.

В табл. 20 представлены орбитали центрального атома и групповые орбитали лигандов, образующие молекулярные σ -орбитали в октаэдрических комплексах. Буквами σ обозначены орбитали лигандов, перекрывающиеся с орбиталями центрального атома по σ -типу, т.е. расположенные вдоль линий, соединяющих лиганд с центральным атомом. Например, если лигандами являются молекулы аммиака, то σ обозначает одну из sp^3 -гибридных орбиталей атома азота (см. стр. 168), занятую неподеленной парой электронов и направленную к атому ме-

Таблица 20

Молекулярные σ -орбитали в октаэдрических комплексах

Обозначение МО	АО металл	Групповая орбиталь лигандов
a_{1g}	ns	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
t_{1u}	np_x	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$
	np_y	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4)$
	np_z	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_6)$
e_g	$(n-1) d_{z^2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\sigma_5 + \sigma_6) - (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)]$
	$(n-1) d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$

талла. Индексы соответствуют определенной нумерации лигандов (рис. 107).

Обозначения орбиталей (a_{1g} и др.) взяты из теории групп, где аналогично обозначают те типы симметрии (так называемые *неприводимые представления*), к которым относятся соответствующие совокупности групповых орбиталей лигандов.

Сопоставляя табл. 20, рис. 18 и рис. 107, легко заметить, что в групповую орбиталь входят лишь те орбитали лигандов, которые перекрываются по σ -типу с соответствующей орбиталью металла. Так, s -орбиталь металла одинаково перекрывается с орбиталями всех шести лигандов, p_x -орбиталь перекрывается только с орбиталями лигандов 1 и 3 и т. д.

Из сопоставления рис. 18 и 98 видно также, что орбитали металла d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} не могут перекрываться по σ -типу с орбиталями лигандов. Эти орбитали обозначаются t_{2g} . Данные орбитали могут перекрываться по σ -типу с теми орбиталями лигандов, которые обладают подходящей для этого симметрией.

Многие лиганды (в частности, NH_3 , H_2O , ионы галогенов) не имеют таких орбиталей с энергией, близкой к энергии t_{2g} -орбиталей центрального иона. Между этими лигандами и атомом металла не образуется π -связей.

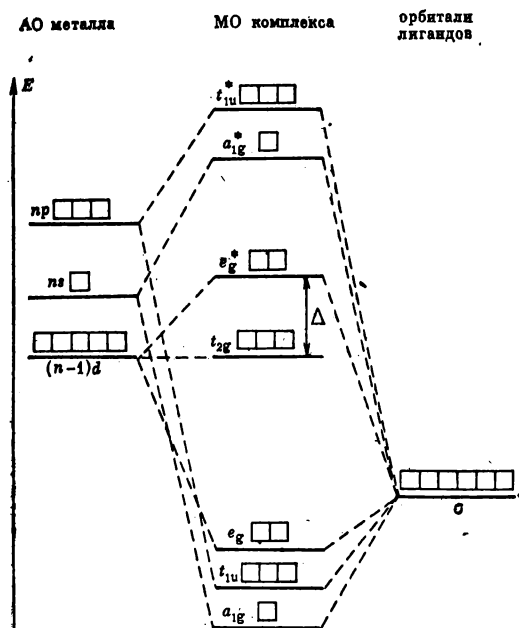


Рис. 108. Схема уровней энергии орбиталей в октаэдрическом комплексе. Ячейки показывают, сколько орбиталей содержит данный уровень

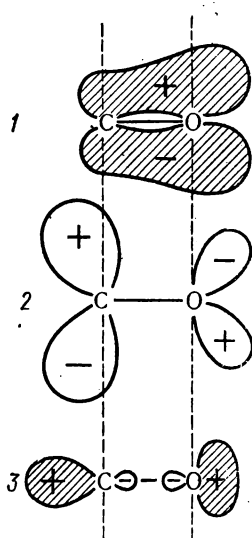


Рис. 109. Схематическое изображение молекулярных орбиталей в молекуле CO:

1 — связывающая π -орбиталь; 2 — разрыхляющая π -орбиталь; 3 — σ -орбиталь, занятая неподеленной парой электронов

Электроны, находящиеся на орбиталях t_{2g} в таких комплексах, имеют энергию, мало отличающуюся от их энергии в несвязанном атоме металла; приближенно можно считать, что они остаются на своих атомных орбиталях. При строгом рассмотрении вопроса считается, что электроны, занимающие в свободном атоме металла орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , при образовании комплекса переходят на несвязывающие молекулярные орбитали t_{2g} , которые по энергии и форме электронных облаков мало отличаются от атомных орбиталей.

На рис. 108 представлена диаграмма уровней энергии МО в октаэдрическом комплексе. Переходу электрона с несвязывающей орбитали t_{2g} на разрыхляющую орбиталь e_g^* отвечает изменение энергии Δ . Таким образом, если в теории кристаллического поля предполагается, что переход, энергия которого Δ определяется из спектральных данных, происходит между АО с низкой энергией (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) и АО с более высокой энергией (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), то в теории МО он рассматривается как переход с несвязывающей МО, сходной с АО d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} , на разрыхляющую МО, образованную из d_{z^2} или $d_{x^2-y^2}$ АО.

Ряд лигандов (CO, CN^- и др.) имеет орбитали, которые могут перекрываться с d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} орбиталями металла по π -типу. Таковыми являются не занятые электронами разрыхляющие МО в этих частицах.

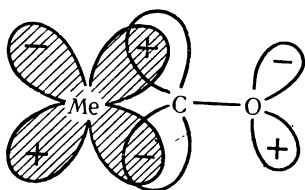


Рис. 110. Схема, показывающая образование π -связи между атомом металла и молекулой CO

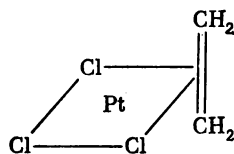


Рис. 111. Строение иона $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$

На рис. 109 схематически показаны орбитали в молекуле CO. Штриховкой показаны орбитали, занятые электронами. Аналогичные МО имеются в ионе CN^- . Частицы CO и CN^- изоэлектронны: они содержат одинаковое количество электронов и отличаются лишь зарядом ядра одного из атомов. Для кислорода $Z = 8$, а для азота $Z = 7$. МО в этих частицах, занятые неподеленными парами электронов, близки к sp -гибридным АО. Они образуют σ -связи с атомами металла. С другой стороны, свободные разрыхляющие МО в CN^- или CO дают π -связи с d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} орбиталями металла. Схема образования этих связей показана на рис. 110. В результате происходит весьма прочное связывание лиганда с центральным атомом. Связи металл—лиганд в комплексах цианидов и карбонилов (соединения металлов с CO) очень прочны. Поскольку в таких соединениях орбиталь t_{2g} становится связывающей, уровень ее энергии опускается вниз и разность энергий Δ увеличивается. Это объясняет положение CN^- в спектрохимическом ряду.

В рассмотренных комплексах мы встречаемся с особым видом донорно-акцепторной связи, когда комплексообразователь является одновременно и акцептором (принимает неподеленную пару лиганда) и донором (поставляет свои d -электроны на орбиталь лиганда). Связь, образованную d -электронами центрального атома и свободной орбиталью лиганда, называют *дативной связью*.

Поступление электронов металла на разрыхляющую орбиталь лиганда делает менее прочной связь между атомами, из которых состоит лиганд. Это можно обнаружить экспериментально. Изучение молекулярных спектров и определение структуры позволяют найти расстояние между атомами r_0 и силовую константу связи k (стр. 131). Чем меньше r_0 и больше k , тем прочнее связь. Было обнаружено, что связь $\text{C}\equiv\text{O}$ в карбонилах длиннее и k имеет меньшее значение, чем в свободной CO . Так, для молекулы CO величины r_0 и k составляют 1,13 Å и $18,6 \cdot 10^5$ дин/см, а для связи $\text{C}\equiv\text{O}$ в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ они равны 1,15 Å и $16,2 \cdot 10^5$ дин/см.

Известно большое количество комплексных соединений, где лигандами являются молекулы, содержащие π -связи. Эти вещества называют π -комплексамии. Их представителями являются $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ — соль Цейзе, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ — ферроцен, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ — дибензолхром. Поскольку здесь содержатся неполярные лиганды, невозможно объяснить образование этих соединений как с помощью простых электростатических представлений, так и на основании теории кристаллического поля. Однако связь в этих соединениях легко объяснима с помощью теории МО.

На рис. 111 изображено установленное методом рентгеноструктурного анализа строение иона $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$. Здесь молекула C_2H_4 расположена перпендикулярно плоскости, в которой лежат атомы хлора. Построение молекулярных орбиталей, связывающих Pt и C_2H_4 , схематически представлено на рис. 112. Сплошной линией показаны орбитали центрального иона и лиганда, пунктиром — образующиеся из них МО комплекса. Штриховка показывает, что орбиталь занята электронами. Видно, что в данном случае в образовании связи участвуют как связывающие, так и разрыхляющие π -орбитали C_2H_4 [построение волновых функций этих орбиталей было показано на стр. 197; целесообразно сопоставить рис. 112 с уравнениями (III.90) и (III.91)].

В соединениях $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ атом металла расположен между двумя плоскими циклическими молекулами. Подобные вещества называются *сэндвич-соединениями* (англ. «сэндвич» означает «бутерброд»). В этих соединениях связь образуется также за счет перекрывания d -орбиталей металла и имеющих различные знаки лепестков p -орбиталей углерода, из которых образуются МО в C_5H_5 и C_6H_6 .

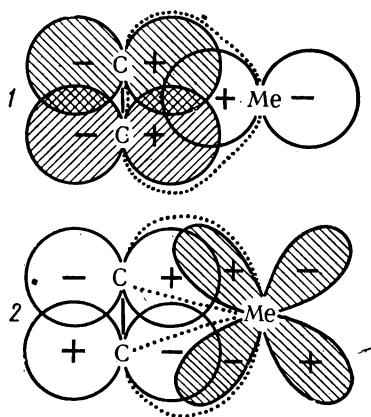


Рис. 112. Схема, показывающая образование связей в π -комплексе: 1 — образование связи в результате перекрывания связывающей π -МО лиганда и p -орбитали металла; 2 — образование связи при перекрывании разрыхляющей π -МО лиганда и d -орбитали металла

Глава седьмая

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

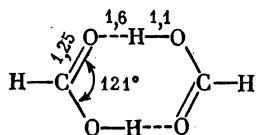
В тех случаях, когда водород соединен с сильно электроотрицательным элементом, он может образовать еще одну дополнительную связь, правда, значительно менее прочную, чем обычная валентная связь. Способность атома водорода связываться в ряде случаев два атома впервые была установлена в 80-х годах прошлого столетия М. А. Ильинским и Н. Н. Бекетовым. Прошло несколько десятилетий, прежде чем представление об этой связи, являющейся промежуточной между химической и межмолекулярной (см. стр. 240—243), утвердилось окончательно. Она получила название *водородной связи*.

Эта связь обусловлена тем, что смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу с уникальными свойствами. Если рассматривать эту частицу как катион, то она: а) не имеет электронов и поэтому в отличие от остальных катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение; б) обладает ничтожно малым размером (протон в тысячи раз меньше остальных ионов).

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры; поэтому она характерна прежде всего для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще меньшей степени для хлора и серы. Соответственно меняется и энергия водородной связи. В общем случае она зависит как от вида и состояния атома-партнера, так и от того, с какими атомами последний соседствует. Так, энергия водородной связи Н...F (здесь и в дальнейшем эта связь обозначена точками) равна ~ 10 , связи Н...О ~ 5 , Н...N ~ 2 ккал. Соседство электроотрицательных атомов может активизировать к образованию водородной связи и атомы СН-групп (хотя электроотрицательности углерода и водорода почти одинаковы). Этим объясняется возникновение водородных связей в таких, например, соединениях, как HCN, CF₃H и т. д.

С усилением водородной связи уменьшаются и соответствующие расстояния. Так, если в Н₂О расстояние О—Н меньше Н...О, то для фтороводорода оба расстояния (Н—F и F...Н) одинаковы, т.е. протон располагается посередине между ионами фтора.

Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и полимеры. Последние могут иметь линейное, разветвленное или кольчатое строение. Так, муравьиная кислота как в жидкой, так и в газовой фазе существует главным образом в виде димера; его структура



установлена методом электронографии. Способность к *ассоциации* отличает воду, аммиак, спирты и многие другие жидкости от неассоциированных жидкостей (например, от углеводородов). Ассоциация при-

водит к повышению температуры плавления, температуры кипения и теплоты парообразования, изменению растворяющей способности и т. д.

Как уже указывалось, энергия водородной связи невелика (она на порядок меньше энергии химической связи). Поэтому повышение температуры приводит к разрыву водородных связей; однако этот процесс, как правило, растянут на сравнительно широкий интервал температур. В карбоновых кислотах, например, ассоциация сохраняется даже при их парообразовании.

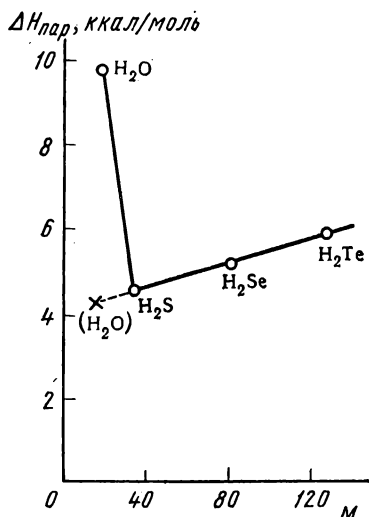


Рис. 113. Зависимость теплоты парообразования от молекулярного веса для водородных соединений элементов VI группы

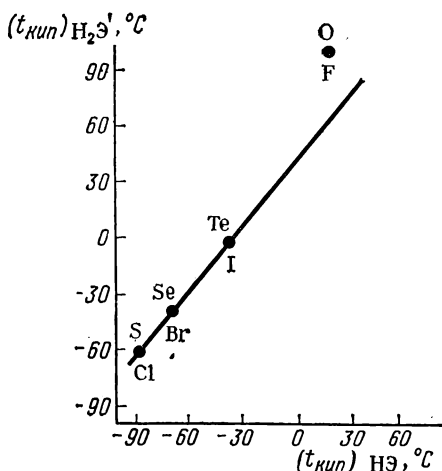


Рис. 114. Сравнение температур кипения в рядах HЭ и H₂Э'

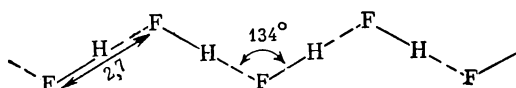
Если взять ряд сходных веществ, то с ростом молекулярного веса следует ожидать увеличения их температур плавления и кипения и теплот парообразования; однако, как видно из табл. 21, при переходе от HF к HCl и от H₂O к H₂S происходит резкое падение численного значения этих свойств.

Это объясняется тем, что между молекулами HF и между молекулами H₂O существуют сильные водородные связи. Масштаб этого эффекта виден из рис. 113.

Наиболее удобным индикатором водородной связи является температура кипения, так как ее легко измерить. Определив температуру кипения для какого-либо спирта RОН и соответствующего ему меркаптана RSH, мы бы убедились, что для RОН она больше, чем для RSH. Простые эфиры даже с большим молекулярным весом, чем спирты, более летучи. Если бы вода не была ассоциированной жидкостью, то она имела бы температуру плавления около -100°C и температуру

кипения около -80° (что легко установить по данным табл. 24, с помощью чертежа, подобного рис. 113)*.

Если воспользоваться методом сравнительного расчета и сопоставить температуру кипения в рядах НЭ ($\text{Э} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $\text{H}_2\text{Э}$ ($\text{Э}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (рис. 114), то из характера отклонения точки для $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ и из того факта, что молекулы водяного пара почти не ассоциированы, можно заключить, что в отличие от воды ассоциация фтороводорода сохраняется и в паровой фазе (в противном случае следовало бы ожидать расположения на прямой всех четырех точек); это свидетельствует о большей прочности связи $\text{H} \cdots \text{F}$ по сравнению со связью $\text{H} \cdots \text{O}$. Сделанный вывод можно подтвердить и заметно меньшей разницей в теплотах парообразования HF и HCl по сравнению с H_2O и H_2S (табл. 21). Действительно, в парах фтороводорода существуют молекулы $(\text{HF})_n$, имеющие структуру



и хотя для большинства частиц $n = 4$, но есть и частицы, для которых $n = 5$ и 6.

Таблица 21

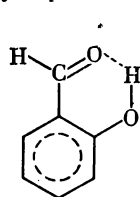
Температура плавления, температура кипения и теплота парообразования (в точке кипения) некоторых веществ

Вещество	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пар}}$ ккал/моль
H_2O	0,0	100,0	9,75
H_2S	-85,5	-60,7	4,50
H_2Se	-64,8	-41,5	5,1
H_2Te	-49,0	-2,0	5,8
HF	-83,1	-19,5	7,20
HCl	-112	-84,9	3,6
HBr	-87	-66,8	3,9
HI	-50,9	-39,4	4,2

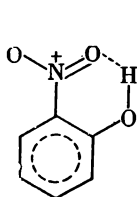
Все рассмотренные примеры относились к случаю *межмолекулярной* водородной связи. Нередко водородная связь объединяет части одной и той же молекулы, т.е. является *внутримолекулярной*. Это характерно для многих органических веществ. В большинстве случаев водород входит в плоское шестичленное кольцо; если возникновение такого цикла затруднено, то внутримолекулярная водородная связь не образуется. Вот несколько примеров образования внутримоле-

* Это ориентировочные значения, так как подобная экстраполяция не учитывает некоторых особенностей в свойствах соединений элементов второго периода.

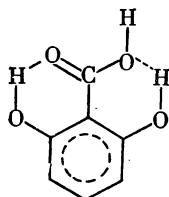
кулярной водородной связи:



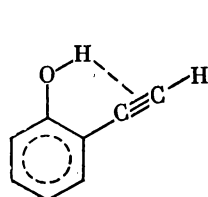
салициловый альдегид



o-нитрофенол



2,6-диоксибензойная кислота



o-этинилфенол

Если у *o*-нитрофенола водородная связь внутримолекулярная, то у *p*-нитрофенола она межмолекулярная, так как в последнем веществе водород удален от кислорода нитрогруппы. Константа диссоциации 2,6-диоксибензойной кислоты при 25°C равна $5,0 \cdot 10^{-2}$, для 3,5-диоксибензойной кислоты она в 550 раз меньше. Это объясняется тем, что в последней внутримолекулярная водородная связь почти не проявляется, что усиливает связь O—H в карбоксильной группе. Молекула *o*-этинилфенола интересна тем, что в ней водородная связь образуется за счет π -электронов тройной связи.

Учет влияния водородной связи позволил осмыслить многие факты. Так, образование солей типа KHF_2 и NaHF_2 объясняется существованием прочного иона HF_2^- , образующегося в результате процесса $\text{H}_2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$; действительно, равновесие $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$ смещено вправо ($K_{298} = 5,1$); энергия водородной связи в $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ составляет 27 ккал/моль. Влияние водородной связи делает понятным и то обстоятельство, что фтороводородная кислота в отличие от ее аналогов (HCl , HBr и HI) не является сильной кислотой; ее константа диссоциации равна $7,2 \cdot 10^{-4}$.

Важную роль водородные связи играют в структуре воды и льда. На рис. 115 показан фрагмент структуры льда. Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами; между ними располагаются атомы водорода; два последних соединены с данным атомом кислорода полярной ковалентной связью ($d = 0,99 \text{ \AA}$), два других — водородной связью ($d = 1,76 \text{ \AA}$, $E_{\text{O} \cdots \text{H}} \approx 5 \text{ ккал/моль}$), т. е. входят в состав двух других молекул H_2O . Создается ажурная структура, далекая от плотной упаковки. Отсюда небольшая плотность и значительная рыхлость льда. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 10%); это несколько сближает молекулы, поэтому вода немного плотнее льда. Нагревание воды, с одной стороны, приводит к ее расширению, т.е. к увеличению объема,

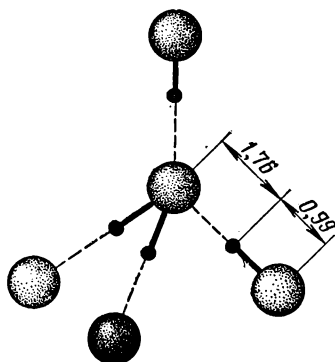


Рис. 115. Окружение молекулы воды в структуре льда

с другой стороны, оно вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшение объема. В результате плотность воды проходит через максимум (при 4°C).

Водородная связь играет большую роль и в процессах растворения, так как растворимость зависит и от способности вещества давать водородные связи с растворителем. При этом часто образуются продукты их взаимодействия — *сольваты*. В качестве примера можно указать на растворение спиртов в воде. Этот процесс сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема, т. е. признаками, свидетельствующими об образовании соединений. В подобных случаях нельзя говорить об образовании сольватов за счет электростатического притяжения ионами дипольных молекул растворителя, так как речь идет о растворении неионизирующихся соединений. Отсутствием влияния водородной связи можно объяснить и те случаи, когда полярные соединения не растворимы в воде. Так, полярный иодистый этил хорошо растворяет неполярный нафталин, а сам не растворяется в таком полярном растворителе, как вода.

Вопрос о природе водородной связи окончательно не решен. Ясно, что здесь играют роль и междипольное взаимодействие, и эффект поляризации, и донорно-акцепторный механизм. Трудность квантовомеханического расчета водородной связи обусловлена тем, что погрешность вычисления значительно больше величины энергии водородной связи. По-видимому, наиболее надежные результаты можно ожидать от метода молекулярных орбиталей.

Водородная связь проявляется почти повсеместно — и в органических кристаллах (в них есть атомы С, Н и О), и в белках (содержащих атомы С, Н и N), и в полимерах, и в живых организмах. Предполагают, что и действие памяти связано с хранением информации в конфигурациях с Н-связями. «Всеобщность» водородной связи обусловлена тем, что молекулы H_2O встречаются повсеместно, а каждая из них, имея в своем составе два атома водорода и две необобщенные электронные пары, может образовать четыре водородные связи.

ЧАСТЬ IV

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

ВВЕДЕНИЕ

1. Агрегатные состояния. В зависимости от расстояния между частицами и от сил взаимодействия между ними вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состояниях.

При достаточно низкой температуре вещество находится в твердом состоянии*. Расстояния между частицами кристаллического вещества — порядка размера самих частиц. Средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. Движение частиц, составляющих кристаллы, весьма ограничено. Силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных положений; поэтому вероятность пребывания частиц в этих местах максимальна. С этим обстоятельством связано наличие у кристаллических тел собственной формы и объема и большое сопротивление сдвигу.

В результате плавления кристаллов образуется жидкость. Жидкое вещество отличается от кристаллического тем, что не все частицы расположены на расстояниях того же порядка, что и в кристаллах; часть молекул находится на значительно больших расстояниях. В этом состоянии средняя кинетическая энергия молекул примерно равна их средней потенциальной энергии.

Твердое и жидкое состояния часто объединяют общим термином — *конденсированное состояние*.

В результате испарения (кипения) жидкость переходит в газообразное состояние. В этом состоянии частицы находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры. Поэтому силы взаимодействия между ними очень малы. Частицы могут свободно перемещаться. Если в твердом веществе все частицы образуют единый агрегат, а в жидкости — большое количество крупных и прочных агрегатов, то в газах могут встречаться лишь частицы, состоящие из 2—5 молекул, причем их число обычно сравнительно невелико. Средняя кинетическая энергия частиц газа значительно больше их средней потенциальной энергии. Поэтому силы притяжения между ними недостаточны для того, чтобы удержать их друг возле друга.

* Исключением является гелий. Об аморфном состоянии см. стр. 285.

Состояние и свойства индивидуального вещества определяются температурой и давлением. При небольшом давлении и достаточно высокой температуре вещество находится в газообразном состоянии; при низкой температуре оно твердое, при умеренных температурах — жидкое. В соответствии с этим *фазовая диаграмма вещества* состоит из трех полей (рис. 116), отвечающих кристаллическому (к), жидкому (ж) и газообразному (г) состояниям. Эти области отделены друг от

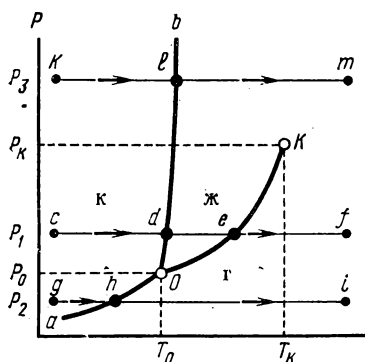


Рис. 116. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

друга кривыми плавления (кристаллизации) Ob , кипения (конденсации) OK и сублимации (десублимации) Oa . Точка их смыкания O называется *тройной точкой*: при $P = P_0$ и $T = T_0$ вещество сосуществует в трех агрегатных состояниях. Точка K обрыва кривой кипения называется *критической точкой*: при $P = P_K$ и $T = T_K$ кипящая жидкость и сухой насыщенный пар совершенно неотличимы друг от друга.

Из рис. 116 видно, что при давлении, большем P_0 , но меньшем P_K (например, при P_1 ; точка c), изобарное нагревание твердого вещества приводит к его плавлению (точка d). После того как все вещество рас-

плавится, подвод теплоты вновь приведет к повышению температуры (процесс de); в точке e жидкость закипает, т. е. температура вновь перестает возрастать. После превращения в пар всего вещества нагревание приводит к перегреву пара (процесс ef). Длительность обеих температурных остановок (в точках d и e) определяется при прочих равных условиях количеством вещества и его природой. Чем больше взято вещества и чем значительнее его теплота плавления и парообразования (т. е. чем больше энергия связи в кристалле и в жидкой фазе), тем на больший интервал времени растянутся изотермические «перевалы» через кривые Ob и OK .

При $P < P_0$ (например, при P_2 ; точка g) произойдет превращение из кристаллического состояния непосредственно в газообразное (в точке h), т. е. *сублимация*. Для подавляющего большинства веществ $P_0 < 1$ атм. Для тех немногих веществ, для которых $P_0 > 1$ атм (примером может служить двуокись углерода), нагревание кристаллов при $P = 1$ атм вызовет их сублимацию.

Наконец, при $P > P_K$ (например, при P_3 ; точка k) нагревание кристаллов после их плавления (точка l) приводит вещество в надкритическое состояние. Употреблением этого термина мы подчеркиваем лишь тот факт, что в этой области (например, в точке m) жидкость и газ неотличимы.

Чем выше давление, тем при большей температуре происходит плавление, парообразование и сублимация. Исключение составляют

немногие вещества (в их числе H_2O и Bi); для них повышение давления вызывает понижение температуры плавления.

Мы рассмотрели простейшую фазовую диаграмму. Если данное вещество имеет не одну, а несколько модификаций, то диаграмма усложняется, так как для каждой новой фазы появится новая область.

Прямая или обратная последовательность в цепи превращений «твердое — жидкое — газообразное» не является всеобщей. Мы видели, что возможны случаи, когда нагревание вещества осуществляют в условиях, приводящих к непосредственному переходу твердого тела в газообразное состояние. Не исключены случаи, когда эта цепь обрывается в результате химического изменения. Так, нагревание кристаллов MgCO_3 вызывает при определенной температуре (она будет тем больше, чем выше давление CO_2) его разложение на MgO и CO_2 (а не плавление). Также нельзя перевести NO_2 из газообразного состояния в жидкое и кристаллическое; охлаждение (сжатие) приводит к образованию другого вещества — N_2O_4 .

Вновь вернемся к газообразному состоянию. Чем выше температура и ниже давление, тем более независимо движение частиц газа. В пределе при $P \rightarrow 0$ становятся пренебрежимо малыми как взаимодействие между частицами, так и их объем по сравнению с объемом, занимаемым газом. Такой газ называют *идеальным*.

Естественно, что взаимосвязь между давлением P , температурой T и объемом V идеального газа описывается наиболее простым уравнением; это *уравнение Менделеева — Клапейрона*

$$PV = nRT, \quad (\text{IV.1})$$

в котором n — число молей газа в объеме V ; T — его абсолютная температура и R — универсальная газовая постоянная. Для одного моля

$$Pv = RT; \quad (\text{IV.2})$$

здесь v — мольный объем.

В условиях умеренных и высоких давлений и низких температур, т. е. когда сжатие происходит за счет объема, не занятого самими частицами, уравнение (IV.2) должно быть заменено уравнением

$$P(v - b) = RT, \quad (\text{IV.3})$$

в котором поправочный член b учитывает собственный объем молекул и взаимное отталкивание между ними при малых расстояниях. Уравнение $P(V - b) = \text{const}$ можно назвать уравнением М. В. Ломоносова, впервые указавшего на то, что «... плотности воздуха* при больших сжатиях не пропорциональны упругости его», и объяснившего этот факт конечными размерами частиц. Действительно, лишь приняв, что $b = 0$, получим при данной температуре, что $PV = \text{const}$ или $\rho = \text{const}' \cdot P$, где ρ — плотность газа.

Кроме того, в неидеальном газе нельзя не учитывать и силы взаимного притяжения молекул, т. е. надо пользоваться уравнением вида

$$(P + P_{\text{вн}})(v - b) = RT, \quad (\text{IV.4})$$

* В первой половине XVIII в. единственным известным газом был воздух

в котором поправочный член $P_{\text{вн}}$, учитывающий взаимное притяжение молекул, называют *внутренним давлением*. Уравнение (IV.4), в котором этот член принят прямо пропорциональным квадрату плотности, называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Оно является одним из наиболее ранних и наиболее изученных *уравнений состояния реальных газов*. Всего таких уравнений было предложено около двухсот. Их обилие свидетельствует о сложности точного описания свойств реальных газов.

Если газу сообщить столь большую энергию, что от его молекул начнут отрываться электроны, то в предоставленном ему пространстве будут находиться положительно и отрицательно заряженные частицы. Происходит *термическая ионизация*, в результате которой газ становится проводником электричества, переходя в *плазменное состояние*. Между плазмой и газом нет резкого различия. Но оно возникает, как только вещество попадает в электрическое или магнитное поле; в этом случае движение частиц в плазме становится упорядоченным.

2. Межмолекулярное взаимодействие. При изучении свойств различных веществ наряду с внутримолекулярными взаимодействиями, обусловленными действием валентных (химических) сил и характеризующимися насыщенностью, большими энергетическими эффектами и специфичностью, следует учитывать и взаимодействие между молекулами вещества. В процессах расширения газов, конденсации, адсорбции, растворения и многих других проявляется действие именно этих сил. Часто их называют *силами Ван-дер-Ваальса*. Этим подчеркивается, что их существованием объясняется отличие реальных газов от идеальных, отличие величины $P_{\text{вн}}$ в уравнении (IV.4) от нуля.

Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу; оно отличается от химического тем, что проявляется на значительно больших расстояниях и характеризуется отсутствием насыщенности и специфичности, небольшими энергиями. Для оценки величин последних укажем, что теплота конденсации пара в жидкость, характеризующая энергию взаимодействия между молекулами пара, сравнительно невелика (например, для H_2O около 5 ккал/моль). Такого же порядка энергия межмолекулярных сил в жидкости. Энергия же химического взаимодействия значительно больше (так, энергия связи $\text{H}-\text{I}$ превышает 70 ккал/моль).

На сравнительно больших расстояниях r между молекулами, когда их электронные оболочки не перекрываются, проявляется только действие *сил притяжения*.

Если молекулы полярны, то сказывается электростатическое взаимодействие их друг с другом, называемое *ориентационным эффектом*. Оно тем значительнее, чем больше дипольный момент молекул μ . Повышение температуры должно ослаблять это взаимодействие, так как тепловое движение стремится нарушить взаимную ориентацию молекул. Притяжение полярных молекул быстро уменьшается с расстоянием между ними. Теория (В. Кеезом, 1912 г.) в простейшем случае для энергии ориентационного взаимодействия дает следующее соотношение:

$$U_{\text{ор}} = - 2\mu^4 N_0 / 3RT^3, \quad (\text{IV.5})$$

где N_0 — число Авогадро, R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура. Это уравнение вполне точно при высоких температурах и небольших давлениях, когда расстояние между диполями значительно больше длины диполя.

Если молекулы вещества неполярны, то ориентационный эффект отсутствует. Но, попав в поле соседних частиц (молекул, атомов, ионов), молекулы поляризуются; в них возникает индуцированный дипольный момент. *Индукционный эффект* тем значительнее, чем легче деформируется молекула (см. стр. 137). Энергия взаимодействия таких молекул возрастает с увеличением μ и быстро падает с ростом r , но от температуры не зависит, так как наведение диполей происходит при любом пространственном расположении молекул. Теория (Дебай, 1920 г.) дает для энергии индукционного (деформационного) взаимодействия двух одинаковых полярных молекул зависимость

$$U_{\text{инд}} = -2\alpha\mu^2/r^6, \quad (\text{IV.6})$$

где α — поляризуемость.

Этими двумя слагаемыми межмолекулярное притяжение не исчерпывается. Ориентационные и индукционные взаимодействия составляют лишь часть ван-дер-ваальсовского притяжения, причем для многих соединений — меньшую часть его. Для таких же веществ, как Ne и Ar, оба слагаемых равны нулю (частицы этих веществ неполярны, и их электронные оболочки являются весьма жесткими); тем не менее благородные газы сжижаются. Это свидетельствует о существовании еще одной составляющей межмолекулярных сил. Какова ее природа?

Пусть имеются два атома благородного газа. Если рассматривать статическое распределение зарядов в них, то эти атомы не должны влиять друг на друга. Но опыт и квантовая теория говорят о том, что в любых условиях (в том числе и при абсолютном нуле температуры) содержащиеся в атоме частицы находятся в непрерывном движении. В процессе движения электронов распределение зарядов внутри атомов становится несимметричным, в результате чего возникают мгновенные диполи. При сближении молекул движение этих мгновенных диполей перестает быть независимым, что и вызывает притяжение. Взаимодействие мгновенных диполей — вот третий источник межмолекулярного притяжения. Этот эффект, имеющий квантовомеханический характер, получил название *дисперсионного эффекта*, так как колебания электрических зарядов вызывают и дисперсию света — различное преломление лучей света, имеющих различную длину волны. Теория дисперсионного взаимодействия была разработана Лондоном в 1930 г. Из изложенного следует, что дисперсионные силы действуют между частицами любого вещества. Их энергия приближенно выражается уравнением

$$U_{\text{дисп}} = -3h\nu_0\alpha^2/4r^6, \quad (\text{IV.7})$$

где h — постоянная Планка; ν_0 — частота колебаний, отвечающая нулевой энергии E_0 , т. е. энергия при $T = 0$ (нулевая энергия колеблющейся частицы выражается соотношением $E_0 = h\nu_0/2$); α — поляризуемость. Приближенно величину $h\nu_0$ можно считать равной энергии ионизации.

Величины $U r^6 \cdot 10^6$ (эрг·см⁶), характеризующие ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия между одинаковыми молекулами

Молекулы	Взаимодействие		
	ориентационно	индукционное	дисперсионное
CO	0,0034	0,057	67,5
HCl	18,6	5,4	105
HBr	6,2	4,05	176
HI	0,35	1,68	382
NH ₃	84	10	93
H ₂ O	190	10	47

В табл. 22 приведены составляющие сил Ван-дер-Ваальса для некоторых веществ. Эти данные свидетельствуют о том, что: а) дисперсионный эффект велик и играет основную роль для неполярных и малополярных молекул; б) для сильно полярных молекул вклад ориентационного эффекта является большим и в) индукционный эффект обычно не очень существен. Он становится значительным лишь тогда, когда полярные молекулы сосуществуют с сильно поляризуемыми молекулами. Так, нитробензол в результате поляризационного взаимодействия образует с нафталином молекулярное соединение $C_6H_5NO_2 \cdot C_{10}H_8$. Подобного рода соединений известно очень много.

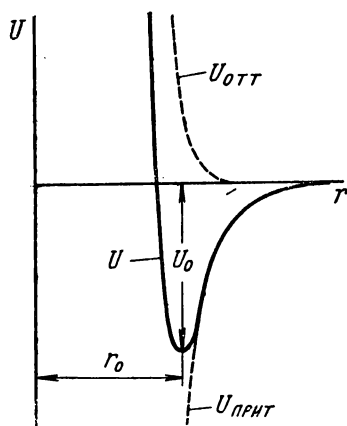


Рис. 117. Кривые потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

Складывая энергии ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий и объединяя все постоянные, в соответствии с уравнениями (IV.5), (IV.6) и (IV.7) получаем энергию межмолекулярного притяжения

$$U_{\text{пр}} = - (n/r^6), \quad (\text{IV.8})$$

$$\text{где } n = (2\mu^4 N_0 / 3RT) + 2a\mu^2 + (3a^2 h\nu_0 / 4).$$

Таким образом, силы притяжения обратно пропорциональны межмолекулярному расстоянию в седьмой степени.

При малых расстояниях между молекулами, когда их электронные оболочки сильно перекрываются, т. е. когда электростатическое отталкивание ядер и электронов становится больше их взаимного притяжения, проявляется действие сил отталкивания. На существование этих сил указывают многие факты, в частности, малая сжимаемость жидкостей и твердых тел.

В первом приближении энергия отталкивания молекул может быть выражена уравнением

$$U_{\text{отт}} = m/r^{12}, \quad (\text{IV.9})$$

аналогичным (IV.8); здесь m — положительная постоянная — *константа отталкивания*. Из уравнения (IV.9) видно, что силы отталкивания начинают проявляться на очень малых расстояниях и весьма быстро растут с уменьшением r .

Полная энергия взаимодействия между молекулами равна

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{отт}} \quad (\text{IV.10})$$

или в соответствии с (IV.8) и (IV.9).

$$U = - (n/r^6) + (m/r^{12}). \quad (\text{IV.11})$$

Это уравнение называется *формулой Леннарда—Джонса* (1924 г.)*. Она отвечает кривым на рис. 117. Минимум на суммарной кривой соответствует энергии межмолекулярного взаимодействия U_0 и равновесному расстоянию r_0 между молекулами. Эти кривые напоминают кривые, характеризующие зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от межмолекулярного расстояния (см. рис. 96). Однако графики рис. 96 и 117 количественно сильно отличаются, так как отличаются и масштабы значений U и r , и выражения зависимости $U_{\text{пр}}$ и $U_{\text{отт}}$ от r .

Глава первая

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Особенности кристаллического состояния. Слово «кристалл» всегда ассоциируется с представлением о многограннике той или иной формы. Однако кристаллические вещества характеризуются не только способностью давать образования определенной формы. Основной особенностью кристаллических тел является их *анизотропия*, или *векториальность*, *свойств* — зависимость ряда свойств (прочность на разрыв, теплопроводность, сжимаемость и др.) от направления в кристалле.

Поясним это примером. Из стекла можно изготовить фигуру точно такой же формы, как кристалл кальцита (CaCO_3); однако различие кристалла и его стеклянной модели сразу же будет заметно — кальцит обнаруживает явление двойного лучепреломления (см. приложение 4). С другой стороны, из каменной соли можно выточить шар, не отличающийся по внешнему виду от стеклянного. Однако простым испытанием можно показать, что такой шар изготовлен из кристаллического ве-

* Следует обратить внимание на два обстоятельства: 1) уравнение (IV.11) можно рассматривать лишь как первое приближение, так как при r порядка 1 Å уравнения (IV.5) — (IV.7) становятся неточными; 2) все изложенное выше не вполне применимо к расплавленным солям и металлам.

щества. Для этого надо нагреть шар и положить его на парафиновую—пластинку. Вследствие неодинаковой теплопроводности кристалла NaCl в различных направлениях парафин вокруг шара будет плавиться неравномерно.

Необходимо кратко остановиться на некоторых сведениях о форме кристаллов.

Форму кристаллов изучает *геометрическая кристаллография*. Эта отрасль знания начала развиваться в XVIII в. В ее основе лежат два закона: *закон постоянства двугранных углов* и *закон целых чисел*.

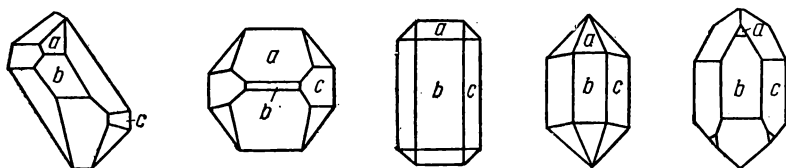


Рис. 118. Различные формы кристаллов кварца

Согласно первому закону, открытому в 1783 г. Роме де Л'Илем (Франция), во всех кристаллах одного и того же вещества углы между соответственными гранями равны. Так, например, в кристаллах хлорида натрия углы между гранями равны 90° . Закон постоянства углов не означает, что кристаллы одного и того же вещества всегда имеют одну и ту же форму. Это положение может быть иллюстрировано на примере кристаллов кварца (рис. 118)*. Несмотря на то что изображенные на рис. 102 кристаллы различны по форме, углы между соответственными гранями (например, a и b или b и c) у них одинаковы.

В кристаллографии пользуются специальными системами координат, которые располагают в рассматриваемом кристалле по определенным правилам. Они в основном сводятся к тому, что в качестве осей координат берут оси симметрии (см. стр. 246), а если таковые отсутствуют, проводят координаты параллельно ребрам кристалла. Начало координат делит пополам участки осей, находящиеся внутри кристалла. Кристаллографические системы координат часто бывают непрямоугольными.

Согласно закону целых чисел, открытому в 1784 г. Гаюи (Франция), грани кристалла всегда ориентированы в пространстве так, что отрезки, отсекаемые на трех координатных осях кристалла одной гранью, относятся к отрезкам, отсекаемым на тех же осях другой гранью, как целые числа. Гаюи объяснил этот закон тем, что кристаллы построены

* Рис. 118 приводится по книге: Г. Б. Бок и й. Кристаллохимия. «Наука», М., 1971; как указывает Г. Б. Бокий, этот рисунок взят из монографии Роме де Л'Иля (1783 г.).

из частиц, имеющих форму многогранников. На рис. 119 изображено образование грани кристалла, состоящего из кубиков, а на рис. 120 показано, что две грани построенного из кубиков кристалла могут отсекают на оси z отрезки OC и OC' , относящиеся друг к другу как 2:1.

Открытие Гаюи закона целых чисел, свидетельствовавшего о прерывном строении материи, предшествовало работам Дальтона и оказало определенное влияние на формирование его взглядов; установление этого закона можно считать одной из важнейших вех в развитии атомно-молекулярного учения.

Разумеется, частицы, из которых состоят кристаллы, — атомы, ионы или молекулы, не являются кубиками или параллелепипедами, но, как мы увидим ниже, они расположены в кристаллах в правильном порядке, образуя *кристаллическую решетку*, которую можно рассматривать как состоящую из *элементарных ячеек*, имеющих форму параллелепипедов. На законе целых чисел основана удобная система обозначений граней кристаллов. Для каждой грани пишут набор обратных длин отрезков, отсекаемых ею на осях x , y и z . Длины выражают в относительных единицах, равных отрезкам, отсекаемым на соответствующих осях одной из граней (*единичной гранью*). Такие обозначения называют *индексами*

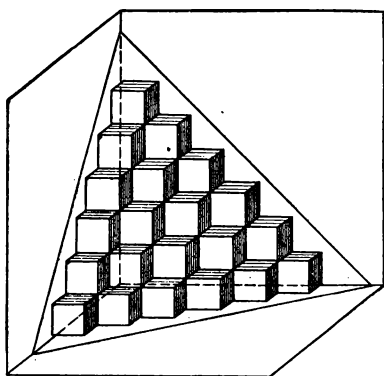


Рис. 119. Образование грани октаэдрического кристалла, построенного из ячеек, имеющих форму куба

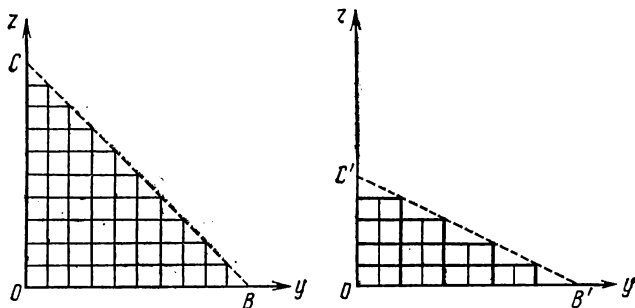


Рис. 120. Иллюстрация закона целых чисел. Отрезки OC и OC' , отсекаемые на оси z гранями CB и $C'B'$, относятся как 2:1

Миллера. На рис. 121 показаны индексы Миллера для граней кубических и октаэдрических кристаллов (знак минус здесь пишут над цифрой).

Несмотря на огромное многообразие форм кристаллов, они могут быть совершенно строго и однозначно классифицированы. Эта систематизация была введена в науку работами русского академика А. В. Гадолина (1867 г.); она основана на особенностях симметрии кристаллов.

Симметричные геометрические фигуры обладают одним или несколькими *элементами симметрии* — они имеют центры, оси или

плоскости симметрии. *Центром симметрии C* называют точку, делящую пополам всякую проходящую через нее прямую, проведенную до пересечения с гранями фигуры (рис. 122). *Плоскость симметрии* делит фигуру на две части, каждая из которых является зеркальным изображением другой (рис. 123). *Осью симметрии* называют линию, при повороте вокруг которой на 360° фигура совпадает сама с собой n раз (рис. 124). Число n называется *порядком оси*. Различают оси второго, третьего

и т. д. порядков (оси первого порядка не рассматриваются; ими будет обладать всякая фигура — поворот на 360° вокруг любой линии приводит к совмещению). Кроме обычных осей симметрии существуют *инверсионные* и *зеркально-поворотные оси*. При их наличии для совмещения фигуры самой с собой вращение вокруг оси должно сопровождаться поворотом на 180° вокруг другой оси, перпендикулярной данной (инверсией), или зеркальным отражением от плоскости. На рис. 125 приведены примеры фигур, обладающих такими осями симметрии.

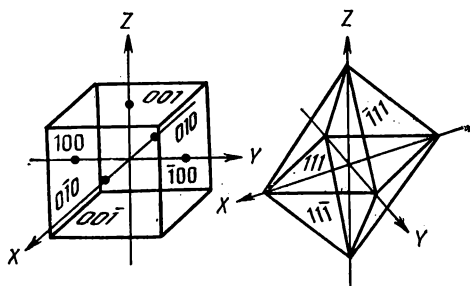


Рис. 121. Индексы Миллера граней кубического и октаэдрического кристаллов

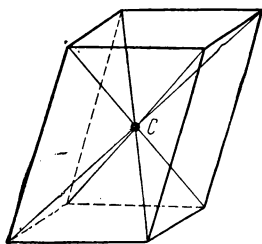


Рис. 122. Фигура, обладающая центром симметрии C

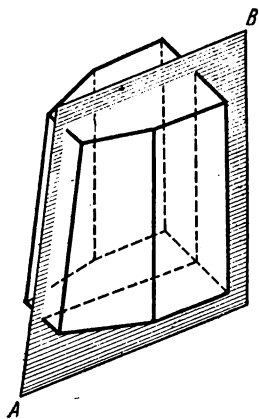


Рис. 123. Фигура, имеющая плоскость симметрии AB

В 1867 г. А. В. Гадолиным было математически показано, что возможно существование 32 видов симметрии кристаллических форм, каждый из которых характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии. Сейчас мы знаем кристаллы всех 32 видов симметрии (во времена А. В. Гадолина было известно около 20 видов).

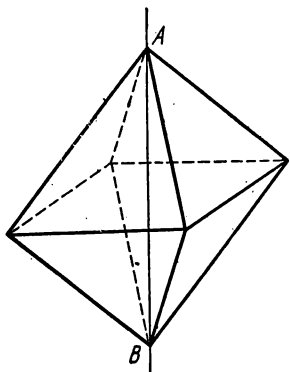


Рис. 124. Фигура, обладающая осью симметрии AB ($n = 4$)

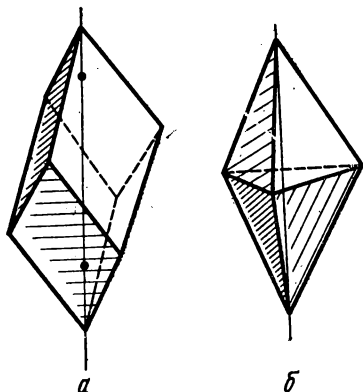


Рис. 125. Фигуры, обладающие зеркально-поворотной (а) и инверсионной (б) осью

Все виды симметрии кристаллов подразделяются на три категории: *низшую, среднюю и высшую*. Кристаллы низшей категории не имеют осей высшего порядка — выше второго; для средней категории характерна одна ось высшего порядка, для высшей — несколько таких осей. Категории делятся на *кристаллические системы* или *сингонии**.

Низшая категория включает три сингонии — *триклинную, моноклинную и ромбическую*. В кристаллах триклинной сингонии нет ни осей, ни плоскостей симметрии: может отсутствовать (но не обязательно) и центр симметрии. Примерами веществ, кристаллизующихся в триклинной системе, являются $K_2Cr_2O_7$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. У моноклинных кристаллов ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $C_4H_6O_6$ — винная кислота и др.) может быть как ось, так и плоскость симметрии, однако не может быть нескольких осей или плоскостей симметрии. Для ромбической системы ($BaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и др.) характерно наличие нескольких элементов симметрии — нескольких осей или плоскостей.

Средняя категория подразделяется на три сингонии, которые называются по типу главной оси (ось высшего порядка): *тригональной*

* Термин «сингония» составлен из двух греческих слов — «син» — сходный и «гония» — угол; таким образом это слово можно перевести как «сходноугольность».

[имеется ось третьего порядка, примеры: кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], *тетрагональной* (имеется ось четвертого порядка, примеры: SnO_2 , CaWO_4 , PbMoO_4) и *гексагональной* (имеется ось шестого порядка, примеры: кварц SiO_2 , KNO_3 , AgI).

Высшая категория имеет только одну сингонию — *кубическую*. Кристаллы этой сингонии (например, CaF_2 , NaCl , NaClO_3) имеют несколько осей высшего порядка. На рис. 126 приведены примеры кристаллов, принадлежащих к указанным сингониям.

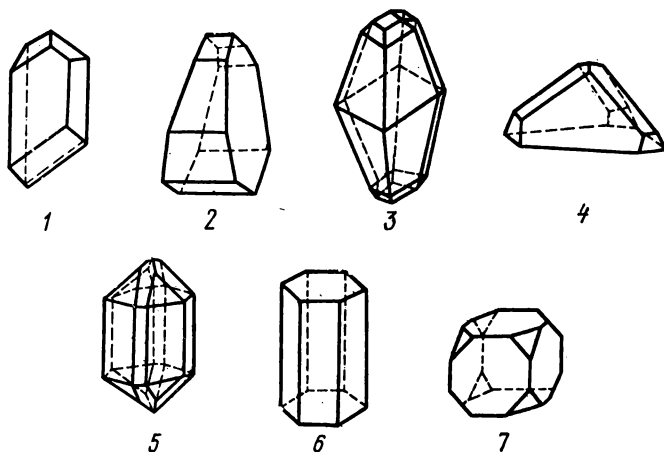


Рис. 126. Кристаллы различных сингоний. Низшая категория, сингонии:

1 — триклинная (кислый виннокислый стронций $\text{Sr}[\text{COOH}(\text{CHON})_2\text{COO}]_2$); 2 — моноклинная (молочный сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$); 3 — ромбическая (сера); средняя категория, сингонии: 4 — тригональная (тригидрат периодата натрия $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); 5 — тетрагональная (касситерит SnO_2); 6 — гексагональная (нефелин NaAlSiO_4); высшая категория: 7 — кубическая сингония (каменная соль NaCl)

Необходимым условием для образования кристаллов высокой симметрии является симметричность составляющих их частиц. Поскольку большинство молекул (в частности, множество органических молекул) несимметрично, кристаллы высокой симметрии составляют лишь небольшую долю от общего числа известных.

Известно много случаев, когда одно и то же вещество существует в различных кристаллических формах, т. е. отличается по внутреннему строению, а потому и по своим физико-химическим свойствам. Такое явление называется *полиморфизмом*. Например, для двуокиси кремния известны три модификации: кварц, тридимит и кристобалит. При определенной температуре устойчивым является только одно из полиморфных видоизменений вещества. Так, при обычной температуре устойчивая форма SiO_2 — кварц, тридимит устойчив в интервале 870 — 1470° , кристобалит — выше 1470° . Переход неустойчивой формы в устойчивую при низкой температуре часто происходит очень медлен-

но, вещество может длительное время существовать в неустойчивом, или, как говорят, *метастабильном*, состоянии*.

Многие газообразные при обычных условиях вещества, превращаясь при охлаждении в кристаллы, образуют несколько модификаций. В последние десятилетия в связи с проведением исследований при высоких давлениях было обнаружено, что образование различных кристаллических модификаций при высоких давлениях также является типичным. Таким образом, можно говорить о широкой распространенности явления полиморфизма. Так, оказалось, что есть 7 модификаций KNO_3 , 8 модификаций Na_2SO_4 , 16 модификаций нафталина.

Среди кристаллических тел нередко также наблюдается явление *изоморфизма* — свойство атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы. Так, например, бесцветные кристаллы алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и фиолетовые кристаллы хромокалиевых квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имеют одинаковую октаэдрическую форму. Если приготовить раствор, содержащий оба эти вещества, и затем его выпарить, то выделяются кристаллы, содержащие и алюминий и хром. То же происходит при выпаривании раствора, содержащего $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Смешанные кристаллы являются совершенно однородными смесями твердых веществ — это *твердые растворы замещения*. Поэтому можно сказать, что и з о м о р ф и з м — это способность образовывать твердые растворы замещения.

Мы привели примеры наиболее совершенного изоморфизма — вещества родственны и по химическому составу, и по типу химической связи, и по форме кристаллов, и по структуре, и по валентности элементов, и по размерам замещающих друг друга частиц.

Если же соблюдаются не все признаки сходства и тем более лишь один из них, например, иоструктурность, то изоморфизм является несовершенным (что, в частности, может проявиться в ограниченной смешиваемости) или же вообще отсутствует. Так, несовершенен изоморфизм SrSO_4 и KBF_4 ; кристаллы NaCl и KCl не изоморфны, хотя и тип связи, и химический состав, и форма, и строение их тождественны; сказывается различие в радиусах Na^+ и K^+ . Различие атомных радиусов и типа химической связи делает понятной неизомерфность кристаллов CuCl и CuZn , имеющих одинаковую структуру и одинаковую форму. Хотя $r_{\text{Na}^+} \approx r_{\text{Cu}^+}$, однако NaCl и CuCl также неизомерфны; сходство нарушено значительным различием поляризационных свойств катионов.

2. Исследование структуры кристаллов. Правильная форма кристаллов обусловлена упорядоченным расположением составляющих их

* Термином «метастабильное состояние» обозначают состояние системы, которое является неустойчивым, но тем не менее может сохраняться в течение длительного времени. Например, в смеси водорода с кислородом (гремучий газ при комнатной температуре реакция не идет, но ее вызывает самая небольшая искра. Таким образом, смесь H_2 и O_2 при обычной температуре находится в метастабильном состоянии).

частиц — атомов, ионов или молекул. Это расположение может быть представлено в виде кристаллической решетки — пространственного каркаса; образованного пересекающимися друг с другом прямыми линиями. В точках пересечения — *узлах решетки* — лежат центры частиц, образующих кристалл. Такие представления о строении кристаллических тел высказывались давно многими исследователями, в частности, М. В. Ломоносов использовал их для объяснения свойств селитры. Однако доказать это экспериментально и исследовать внутреннюю структуру кристаллов удалось только в XX столетии, после того как в 1912 г. Лауэ, Фридрихом и Книппингом (Германия) было открыто явление дифракции рентгеновских лучей, на котором основан метод *рентгеноструктурного анализа*.

Длины волн рентгеновских лучей того же порядка, что и размеры атомов. Поэтому кристалл, состоящий из упорядоченно расположенных частиц, представляет естественную дифракционную решетку для рентгеновских лучей.

Рассмотрим прохождение через кристалл пучка монохроматических* рентгеновских лучей с длиной волны λ . Ввиду значительной проникающей способности рентгеновского излучения большая часть его проходит через кристалл. Однако некоторая доля излучения отражается от плоскостей, в которых расположены атомы, составляющие кристаллическую решетку (рис. 127). Отраженные лучи интерферируют друг с другом, в результате чего происходит их взаимное усиление или погашение. Очевидно, что результат интерференции зависит от разности хода δ лучей, отраженных от параллельных плоскостей. Усиление происходит в том случае, когда δ равно целому числу длин волн; тогда отраженные волны будут в одинаковой фазе. Как видно из рис. 127, луч S_1 , отраженный от плоскости атомов P_1 , проходит меньший путь, чем луч S_2 , отраженный от соседней плоскости P_2 ; разность этих путей δ равна сумме длин отрезков AB и BC . Поскольку $AB = BC = d \sin \varphi$, то $\delta = 2d \sin \varphi$ (где d — расстояние между плоскостями отражения, а φ — угол, образуемый падающим лучом и плоскостью); усиление отраженного излучения происходит при условии, что

$$n\lambda = 2d \sin \varphi, \quad (\text{IV.12})$$

где n — целое число. Уравнение (IV.12), выведенное одновременно и независимо в 1913 г. Бреггом (Англия) и Ю. В. Вульфом (Россия), является основным соотношением, используемым для определения строения кристаллов.

Если кристалл ориентирован по отношению к падающему на него рентгеновскому лучу так, что выполняется соотношение (IV.12), то можно наблюдать отражение луча. Если же условие (IV.12) не соблюдается, то отражение не происходит. Так, при δ , равном половине длины волны, лучи, отраженные от соседних плоскостей P_1 и P_2 , находятся в антифазе и взаимно погашаются; если $\delta = 3/2\lambda$, то луч,

* Монохроматическим называется излучение, состоящее из лучей с одинаковой длиной волны.

отраженный от плоскости P_1 , погашается лучом, идущим от плоскости P_3 , и т. д.

Разумеется, через атомы в кристаллической решетке можно провести очень много плоскостей. Однако, как видно из рис. 128, плотность заполнения многих плоскостей атомами невелика, и поэтому отражения от них будут слабыми. Кроме того, при расстояниях между со-

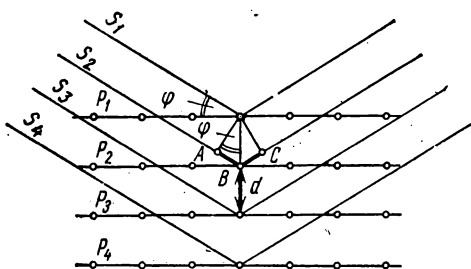


Рис. 127. К выводу уравнения Брегга — Вульфа

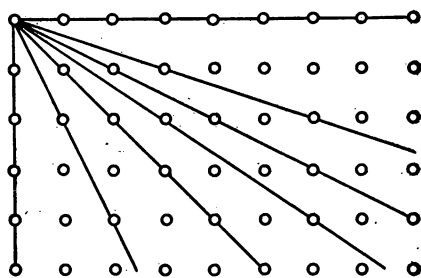


Рис. 128. Различные плоскости, проведенные через атомы в кристаллической решетке

седними плоскостями d , меньших, чем $\lambda/2$, уравнение (IV.12) не выполняется ни при каких значениях φ . Таким образом, только немногие плоскости дают яркие отражения. Интенсивность отражений неодинакова. Она зависит от числа атомов, приходящихся на единицу площади плоскости отражения, и от рассеивающей способности данного вида атомов.

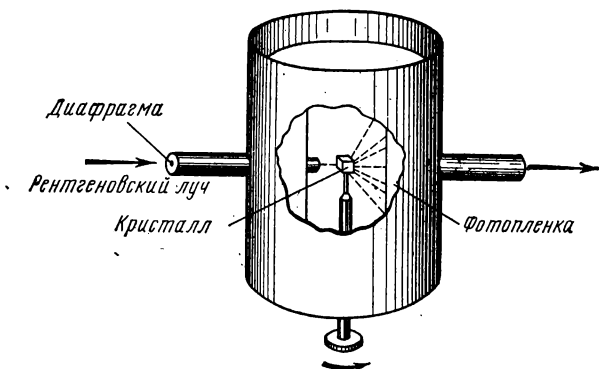


Рис. 129. Схематическое изображение камеры для получения рентгенограмм по методу вращения кристалла

Для рентгеноструктурного исследования кристаллов часто используют *метод вращения*. В этом методе кристалл укрепляется на стержне в центре цилиндрической камеры, на внутренней стенке ко-

торой закреплена фотографическая пленка (рис. 129). При помощи часового механизма кристалл медленно вращается. Сбоку в камеру вводится монохроматический рентгеновский луч, который направляется перпендикулярно оси вращения.

При тех положениях кристаллов, при которых выполняется соотношение (IV.12), происходит отражение рентгеновского луча, которое регистрируется фотопленкой; таким образом, получаемая рентгенограмма состоит из рядов точек являющихся следами отраженных лучей. Для определения структуры снимают несколько рентгенограмм при различных ориентациях кристалла относительно оси вращения.

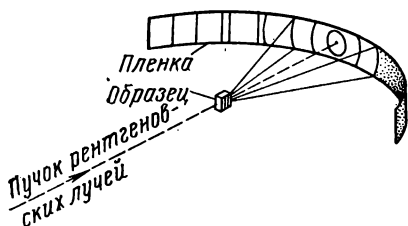


Рис. 130. Схема снятия дебаграммы

Так же, как и в методе электронографии (см. стр. 127—129), для расшифровки рентгенограмм может быть использован метод проб и ошибок; он применялся в первых исследованиях в этой области. Исследуемому веществу

приписывается определенная структура и при помощи соотношения (IV.12) рассчитывается его рентгенограмма, которую сравнивают с экспериментальной. При этом учитывают интенсивность различных отражений. Естественно, что данный метод применим лишь в тех случаях, когда структура вещества достаточно проста. Для установления сложных структур используются другие приемы, которые не могут быть здесь рассмотрены; расшифровка рентгенограмм во многих случаях представляет весьма сложную задачу, и производимые при этом расчеты обычно чрезвычайно трудоемки; в настоящее время они производятся с помощью электронных вычислительных машин.

Нередко бывает трудно получить сравнительно большие кристаллы вещества, которые требуются для проведения исследования методом вращения. В этих случаях используют *метод порошка (метод Дебая—Шеррера)*. В этом методе (рис. 130) рентгеновский луч проходит через образец, спрессованный из мелких кристаллов исследуемого вещества. Среди большого числа кристалликов в порошке всегда найдутся такие, ориентация которых удовлетворяет уравнению (IV.12); эти кристаллы дадут отражения. Получаемые таким образом рентгенограммы называют *дебаграммами*. Метод порошка экспериментально более прост, чем метод вращения, однако расшифровка дебаграммы, как правило, более сложна; для некоторых типов кристаллов полное установление структуры этим методом вообще невозможно.

Отражение рентгеновских лучей от атомов происходит в результате взаимодействия излучения с электронами; поэтому определяемые рентгенографически центры атомов являются «центрами тяжести» электронных оболочек. Для многоэлектронных атомов эти центры практически совпадают с ядрами, однако для легких атомов положение ядер может заметно отличаться. Местонахождение ионов водоро-

да — протонов, у которых отсутствуют электронные оболочки, вообще не может быть установлено рентгеноструктурным анализом. Для решения этой задачи используют исследование *дифракции нейтронов*. Пучки нейтронов получают от атомного реактора. В отличие от рентгеновских лучей нейтроны не взаимодействуют со спаренными электронами*, но они отражаются атомными ядрами.

Для исследования структуры кристаллов применяют также электронографию. Поскольку электроны задерживаются веществом значительно сильнее, чем рентгеновские лучи, при электронографическом изучении твердых тел используют или очень тонкие слои вещества, или исследуют дифракцию электронов при отражении их от поверхности. Последний метод ценен тем, что он дает возможность изучать структуру тонких поверхностных слоев, например, покрывающие металлы пленки оксидов, нитридов и других соединений.

В настоящее время методами структурного анализа изучено строение нескольких десятков тысяч кристаллических веществ и каждый месяц появляется большое количество новых данных. С помощью этих методов удалось установить в общих чертах молекулярную структуру, которая, по-видимому, является наиболее сложной из всех существующих в природе — строение наследственного вещества живых организмов.

3. Типы кристаллических решеток. Кристаллические решетки подразделяются на несколько типов в зависимости от вида частиц, находящихся в узлах решетки, и от характера связи между ними.

В узлах *атомных* кристаллических решеток находятся нейтральные атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями. Веществ, обладающих атомной решеткой, сравнительно немного; к ним относятся алмаз, кремний, соединения некоторых элементов с углеродом и кремнием — карбиды и силициды. В этих твердых телах все атомы одинаково связаны друг с другом. В структуре атомного кристалла невозможно выделить отдельные молекулы, весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Поскольку ковалентные связи весьма прочны, вещества, имеющие атомные решетки, всегда являются твердыми, тугоплавкими и малолетучими; они практически нерастворимы.

В *молекулярных* кристаллических решетках в узлах решетки находятся молекулы. Большинство веществ с ковалентной связью образуют кристаллы такого типа. Молекулярные решетки образуют твердые водород, хлор, двуокись углерода и другие вещества, которые при обычной температуре газообразны. Кристаллы большинства органических веществ также относятся к этому типу. Таким образом, веществ с молекулярно кристаллической решеткой известно очень много. Молекулы, находящиеся в узлах решетки, связаны друг с другом межмолекулярными силами (природа этих сил была рассмотрена

* Нейтрон не имеет электрического заряда, но обладает магнитным моментом, поэтому он взаимодействует со спиновыми магнитными моментами неспаренных электронов. Результирующий магнитный момент пары электронов равен нулю.

выше; см. стр. 240—243). Так как межмолекулярные силы значительно слабее сил химической связи, то молекулярные кристаллы легкоплавки, характеризуются значительной летучестью, твердость их невелика. Особенно низки температуры плавления и кипения у тех веществ, молекулы которых неполярны. Так, например, кристаллы парафина очень мягки, хотя ковалентные связи C—C в углеводородных молекулах, из которых состоят эти кристаллы, столь же прочны, как связи в алмазе. Кристаллы, образуемые благородными газами, также следует отнести к молекулярным, состоящим из одноатомных молекул, поскольку валентные силы в образовании этих кристаллов роли не играют, и связи между частицами здесь имеют тот же характер, что и в других молекулярных кристаллах; это обуславливает сравнительно большую величину межатомных расстояний в этих кристаллах.

Ионные кристаллические решетки, в узлах которых попеременно находятся положительные и отрицательные ионы, характерны для соединений элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности. Типичными представителями этого класса веществ являются фториды щелочных металлов. Как и в случае атомных решеток, в ионных кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы (нет преимущественного взаимодействия данного иона с каким-либо одним ионом противоположного знака); весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Связи между ионами прочны, поэтому ионным соединениям свойственны высокие температуры плавления, малая летучесть, большая твердость, хотя обычно несколько меньшая, чем для веществ с атомной решеткой. Следует обратить внимание на два обстоятельства. Во-первых, твердость и тугоплавкость не обязательно связаны только с ионными силами. Твердость и тугоплавкость ионных соединений часто меньше, чем веществ с атомной решеткой. Во-вторых, многие ионные кристаллы содержат в своем составе многоатомные ионы, такие, как SO_4^{2-} , NO_3^- , $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и т. п. В то время как связи между частицами, образующими такую решетку, являются ионными, внутри сложных ионов атомы, как правило, соединены ковалентной связью. Поскольку комплексные ионы имеют большие размеры, то при равенстве зарядов силы взаимодействия частиц в решетке, содержащей многоатомные ионы, значительно слабее, чем в решетке, состоящей из одноатомных ионов. Ввиду этого температуры плавления и твердость веществ, содержащих многоатомные ионы, более низкие. Так, например, температура плавления NaCl равна 801°C , а NaNO_3 — только 311°C .

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются *металлическими*. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, а валентные электроны могут передвигаться между ними в различных направлениях. Совокупность свободных электронов иногда называют *электронным газом*. Такое строение решетки обуславливает большую электропроводность, теплопроводность и высокую пластичность металлов — при механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристалла, поскольку составляющие его ионы как бы плавают в облаке электронного газа.

4. Некоторые кристаллические структуры. Как уже указывалось, частицы в кристаллах расположены в определенном порядке, образуя кристаллическую решетку.

Подобно внешним формам кристаллов кристаллические решетки могут быть классифицированы по их симметрии. Еще задолго до разработки экспериментальных методов исследования структуры в 1890 г. такая классификация была выведена математически Е. С. Федоровым, который показал, что для решеток возможно 230 вариантов сочетания элементов симметрии. Эти сочетания получили названия *федоровских групп симметрии*. Комбинаций элементов симметрии для кристаллических решеток значительно больше (230), чем для внешних форм кристаллов (32), вследствие появления дополнительных элементов, характеризующих внутреннюю симметрию кристаллов.

Любую кристаллическую решетку можно рассматривать как состоящую из элементарных ячеек. Элементарной ячейкой называют ту наименьшую часть кристалла, которая имеет все особенности структуры, характерные для данной решетки. На рис. 131

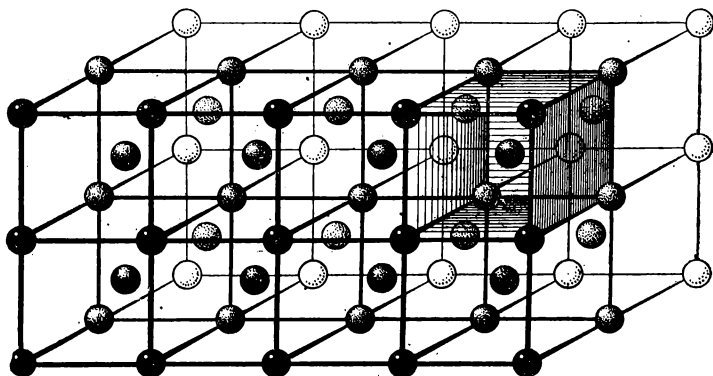


Рис. 131. Кристаллическая решетка натрия (выделена одна элементарная ячейка)

изображена кристаллическая решетка металлического натрия, в которой штриховкой показана одна из элементарных ячеек. Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед, перемещая который в направлении каждой из трех координатных осей x , y и z , расположенных параллельно ребрам фигуры, можно построить кристаллическую решетку. Эта операция напоминает получение кирпичной кладки. Длины ребер элементарного параллелепипеда, обозначаемые буквами a , b и c (им соответствуют координаты x , y и z), называются *параметрами ячейки*. Элементарную ячейку можно полностью охарактеризовать, указав величины ребер параллелепипеда, углов между ними и координаты атомов в ячейке; последние часто выражают в долях соответствующих параметров ячейки. На рис. 132 в качестве примера показаны элементарные ячейки меди и натрия. В приводи-

мых ниже описаниях структур веществ иногда для большей наглядности показаны некоторые атомы, кроме тех, которые образуют элементарную ячейку.

Рассматривая строение кристаллических веществ, нужно различать понятия *о структуре и структурном типе*. Структурный тип характеризует относительное расположение атомов в пространстве без указания расстояний между ними. Когда мы хотим охарактеризовать структуру того или иного вещества, то кроме структурного типа должны указать также параметры элементарной ячейки. Наименование структурного типа дается по одному из веществ, имеющих решетку данного типа. Большое число структур может относиться к одному и тому же структурному типу. Так, например, многие металлы образуют кристаллы, принадлежащие к структурному типу магния. Ниже описаны некоторые структурные типы, характерные для неорганических веществ.

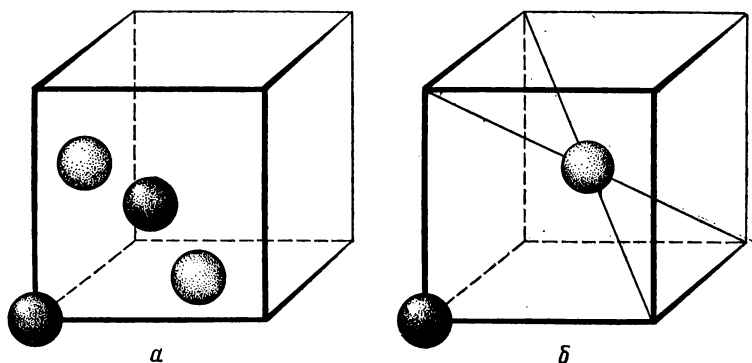


Рис. 132. Элементарная ячейка кристаллической решетки:
а — меди (кубическая гранецентрированная решетка); *б* — натрия (кубическая объемноцентрированная решетка)

Начнем рассмотрение со структур металлов. Как уже указывалось (см. стр. 10), для большинства металлов характерна максимально плотная упаковка частиц. Существуют два варианта *плотнейшей упаковки* сферических тел — кубическая и гексагональная.

Представим себе, что уложен один слой шаров. Тогда наиболее плотным будет их расположение, представленное на рис. 133. В этом случае каждый шар соприкасается с шестью другими. Теперь расположим шары сверху и снизу этого слоя. Очевидно, чтобы получить максимально плотную упаковку, шары верхнего и нижнего слоев следует располагать так, чтобы они попадали в углубления между шарами среднего слоя. На рис. 134 изображены два слоя шаров; шары нижнего слоя показаны пунктиром, углубления, в которые они попадают, сделаны темными. Как видно, во втором слое шаров половина углублений остается незанятыми шарами первого слоя; эти углубления заштрихованы. При расположении третьего слоя возможны два варианта: можно поместить шары в темные углубления, или в заштрихован-

ные; в первом случае мы имеем *гексагональную упаковку* (ее фрагмент показан на рис. 135, *а*), во втором — *кубическую гранецентрированную* (рис. 135, *б*). В обоих случаях степень заполнения пространства шарами одинакова и составляет 74,05%. Координационное число атомов в том и другом вариантах структуры равно 12. Примером металла, имеющего кубическую плотнейшую упаковку, является медь, гексагональную — магний.

Некоторые металлы имеют иной тип кристаллической решетки — *кубическую объемноцентрированную* (элементарная ячейка такой ре-

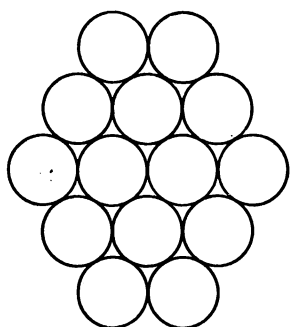


Рис. 133. Плотное расположение шаров на плоскости

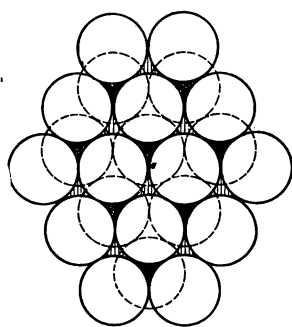
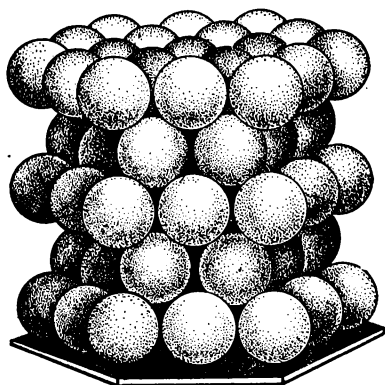
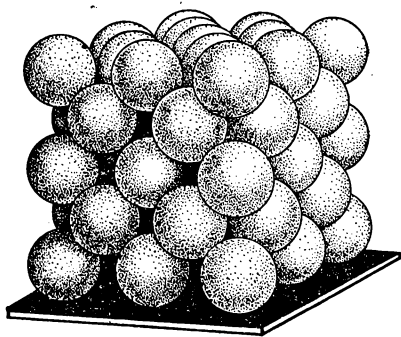


Рис. 134. Плотная упаковка двух слоев шаров



а



б

Рис. 135. Плотнейшие упаковки шаров:
а — гексагональная; *б* — кубическая

шетки была изображена на рис. 132, *б*). Такую структуру, в частности, имеет железо (α -форма железа, устойчивая при комнатной температуре). Как видно из рис. 132, *б*, координационное число в этом случае равно 8. В табл. 23 указано, к каким структурным типам относятся решетки различных металлов.

Структуру, сходную с объемноцентрированной решеткой металлов, имеет *хлорид цезия* (рис. 136). В отличие от металлических решеток

эта структура состоит из двух различных видов частиц — ионов Cs^+ и Cl^- . Координационное число для того и другого вида ионов в этой структуре равно 8. Из рис. 136 видно, что ион Cs^+ окружен 8 ионами Cl^- . Вокруг каждого из ионов Cl^- аналогичным образом располагаются 8 ионов Cs^+ , из них на рис. 136 представлен только один, находящийся в центре ячейки. Остальные ионы Cs^+ лежат за пределами этой ячейки.

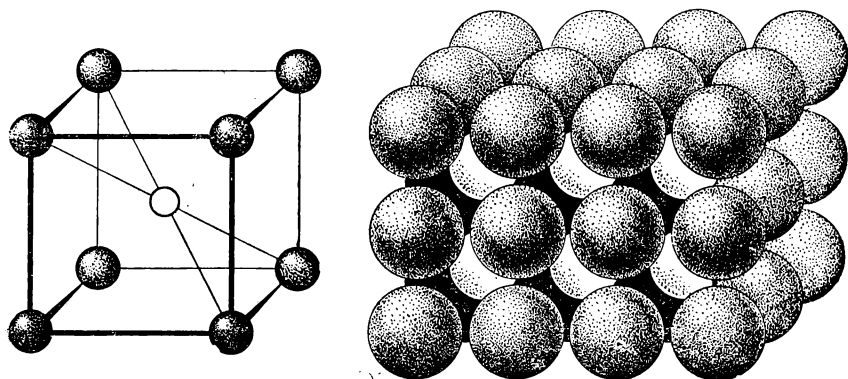


Рис. 136. Кристаллическая структура хлорида цезия.
Светлые шары — ионы Cs^+ ; темные — ионы Cl^- . Слева показана ячейка CsCl

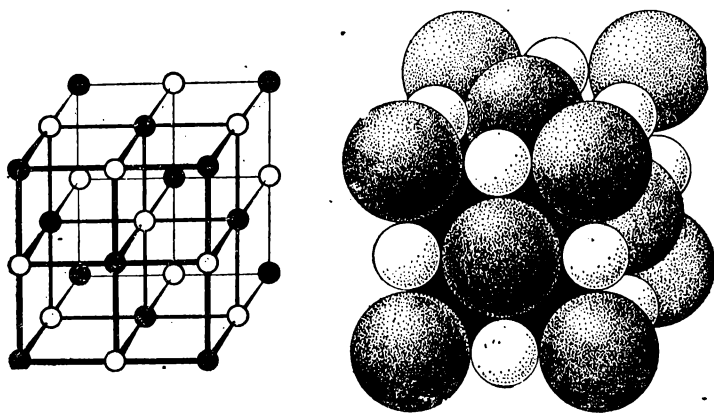


Рис. 137. Кристаллическая решетка NaCl .
Светлые шары — ионы Na^+ ; темные — ионы Cl^-

Иную структуру имеет *хлорид натрия*. Она изображена на рис. 137. Расположение ионов одного вида (например, ионов Cl^-) в структуре NaCl такое же, как и при кубической плотнейшей упаковке, — эти ионы находятся в углах куба и в центрах каждой его грани. В центре этого куба находится ион натрия; другие ионы натрия располагаются посередине ребер куба; все вместе они образуют такую же сетку, как и ионы хлора. Координационное число как для ионов Na^+ , так и для

Кристаллическая структура металлов

Li	Be											
3	2											
Na	Mg											
3	2											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
3	1; 2	1; 2	2; 3	3	3	—	1; 3	1; 2	1; 2	1	2	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
3	1	2	2; 3	3	2; 3	2	1; 2	1	1	1	2	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
3	3	1; 2	2; 3	3	3	2	1; 2	1	1	1	—	

Обозначения: 1 — кубическая плотнейшая упаковка; 2 — гексагональная плотнейшая упаковка; 3 — объемноцентрированная кубическая решетка.

ионов Cl^- здесь равно 6; вокруг каждого иона располагается 6 ионов другого знака, образуя правильный октаэдр.

Структурные типы NaCl и CsCl довольно широко распространены среди неорганических веществ, в частности структуры всех галидов щелочных металлов принадлежат к этим типам. В обычных

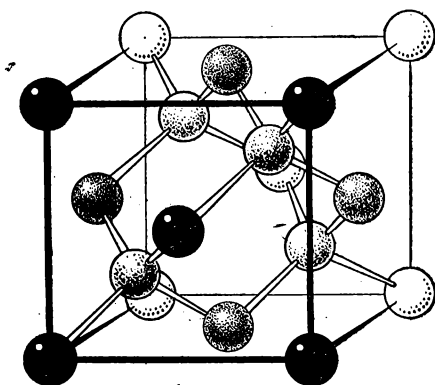


Рис. 138. Структура алмаза

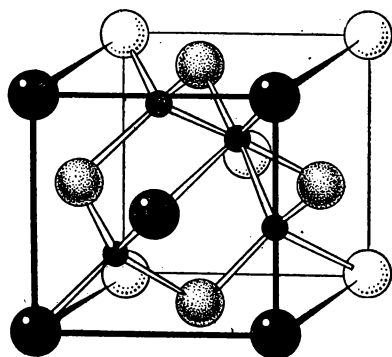


Рис. 139. Структура сфалерита.
Маленькие шары — ионы Zn^{2+} ; большие — S^{2-}

условиях решетку типа хлорида цезия имеют CsCl , CsBr и CsI , остальные галиды щелочных металлов имеют структуру типа NaCl . При очень высоких давлениях естественно ожидать полиморфный переход от структуры NaCl к более плотной структуре CsCl . Недавно это было установлено опытным путем для многих галидов щелочных металлов.

Ряд простых веществ (кремний, германий, серое олово) имеет кристаллические решетки, принадлежащие к *структурному типу алмаза* (ячейка такой решетки изображена на рис. 138). В алмазе

каждый атом углерода связан четырьмя ковалентными связями с четырьмя другими атомами. Ячейка этой решетки построена следующим образом. К гранецентрированному кубическому расположению 14 атомов добавляется еще 4. Последние находятся внутри куба в центре тетраэдров, образованных атомом, находящимся в вершине куба, и его тремя ближайшими соседями, расположенными в центрах граней. Координационное число атомов в решетке алмаза равно 4.

Решетке алмаза подобен *структурный тип сфалерита* — одной из модификаций ZnS (рис. 139). Структуру этого вещества можно получить из структуры алмаза, если половину атомов углерода в решетке алмаза заменить атомами Zn, а другую половину — атомами S (ср. рис. 138 и 139). Структурный тип сфалерита характерен для бинарных соединений, где суммарное число валентных электронов атомов такое же, как и у углерода. Такой структурной областью, в частности, SiC, BN (кубическая форма), AlP, InAs, InSb, GaAs, CuCl. Сумма чисел внешних электронов атомов, образующих эти вещества, равна 8.

Строение другой модификации ZnS — *вюртцита* — показано на рис. 140. В представленном фрагменте решетки атомы одного вида располагаются в углах шестигранной призмы, в центрах ее верхней и нижней граней и внутри трех из шести трехгранных призм, составляющих рассматриваемую шестигранную призму. Атомы другого вида находятся на боковых ребрах всех шести указанных трехгранных призм, а также внутри тех из них, где имеются атомы другого элемента.

Расположение частиц в структуре вюртцита таково, что каждый атом одного элемента окружен тетраэдрически четырьмя атомами другого элемента. Таким образом, в отношении ближайшего окружения структуры вюртцита и сфалерита не отличаются. Различие этих решеток состоит в том, что расположение одинаковых атомов в сфалерите, такое же, как в кубической плотнейшей упаковке, а в вюртците — как в гексагональной.

Аналогично вюртциту построен лед. Если мы заменим атомы цинка и серы в вюртците молекулами воды, то получим их расположение в структуре льда. Фрагмент этой структуры показан на рис. 141. Каждая молекула в структуре льда соединена водородными связями с четырьмя другими; водородные связи молекул имеют тетраэдрическую направленность, обусловленную тетраэдрическим расположением sp^3 -гибридных орбиталей атома кислорода, две из которых дают ковалентную связь с атомами водорода, а две другие заняты неподеленными электронными парами, которые притягиваются ионами водорода соседних молекул H_2O . На рис. 141 черные кружки показывают положение водорода, а штриховка — область, где сосредоточен отрицательный заряд.

Как видно из рис. 141, кристаллическая структура льда имеет полости, что обуславливает его низкую плотность, меньшую плотности воды. Полости в кристаллической решетке льда могут быть заполнены другими молекулами, например CH_4 , H_2S , одноатомными молекулами благородных газов и т. д.; в результате образуются свое-

образные химические соединения. Соединения, получаемые в результате включения в полости кристаллической решетки молекул других веществ, называются *клатратами*.

Как мы увидим в дальнейшем, в жидкой воде сохраняются фрагменты кристаллической структуры льда, и это объясняет многие ее свойства.

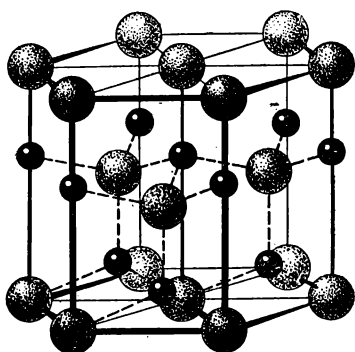


Рис. 140. Структура вюрцита.

Большие шары — ионы S^{2-} ; маленькие — ионы Zn^{2+}

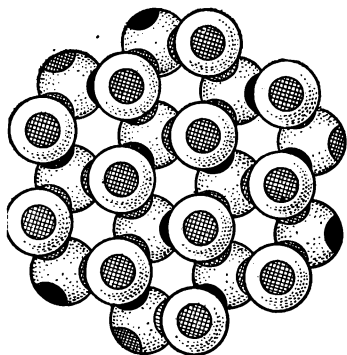


Рис. 141. Структура льда

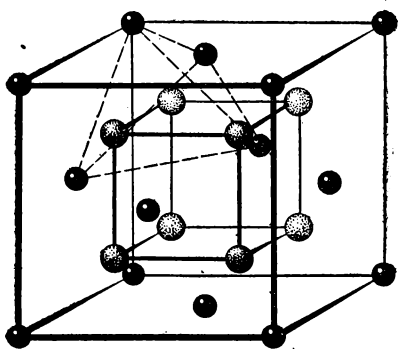


Рис. 142. Структура флуорита.

Светлые шары — ионы F^- ; темные — ионы Ca^{2+} ; каждый ион фтора окружен тетраэдрически четырьмя ионами кальция; на рисунке показан пунктиром один такой тетраэдр

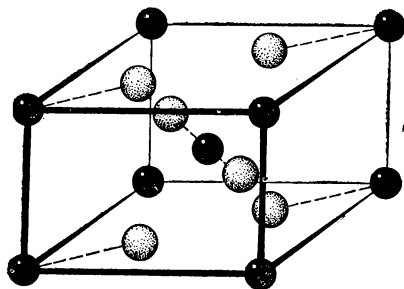


Рис. 143. Структура рутила.

Светлые шары — атомы O; темные — атомы Ti

Мы описали несколько структурных типов веществ общей формулы AB — на один атом одного вида приходится один атом другого вида. Рассмотрим теперь два примера структур веществ с формулой AB_2 .

В *структуре флуорита* CaF_2 (рис. 142) 8 ионов фтора, расположенных в вершинах куба, находятся в окружении 14 ионов кальция, 8 из которых занимают вершины и 6 — центры граней большого куба. В изображенной элементарной ячейке ионов кальция больше, чем

ионов фтора. Однако все ионы фтора принадлежат только данной ячейке, поскольку они находятся внутри нее. Все ионы кальция, наоборот, принадлежат не только данной ячейке, но и другим, соседним. Ионы, находящиеся в вершинах куба, одновременно «обслуживают» 8 ячеек; расположенные в центрах граней — 2 соседние ячейки. Таким образом, на 8 ионов фтора приходится в среднем $8(1/8) + 6(1/2) = 4$ иона кальция, что и соответствует формуле CaF_2 .

Другой распространенной структурой соединений вида AB_2 является *структура рутила* (TiO_2) (рис. 143). В элементарной ячейке рутила атомы титана образуют объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед с квадратным основанием — искаженный куб. Атомы кислорода расположены на диагоналях. В данной структуре каждый атом титана окружен 6 атомами кислорода, образующими вокруг него правильный октаэдр, а каждый атом кислорода находится в центре равнобедренного треугольника из трех атомов титана. Таким образом, координационные числа титана и кислорода в данной структуре равны соответственно 6 и 3.

Таковы некоторые примеры кристаллических структур. Другие типы кристаллических решеток рассматриваются в курсе неорганической химии.

5. Дефекты в кристаллах. Рассмотренное правильное расположение частиц в кристаллах — кристаллическая решетка со строго определенными параметрами и повторением совершенно одинаковых элементарных ячеек — является воспроизводимой схемой, от которой в действительности всегда бывают отклонения. Можно сказать, что вполне упорядоченное расположение частиц отвечает *идеальным кристаллам*, к которым более или менее приближаются образующиеся в природе и получаемые искусственно *реальные кристаллы*.

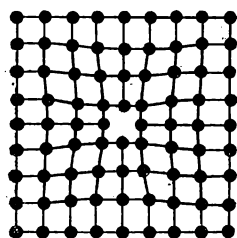
Отклонения от идеального расположения атомов в кристаллах называют *дефектами*. Они оказывают большое, иногда решающее влияние на свойства кристаллических веществ. Теория данного вопроса хорошо разработана.

Неправильное расположение отдельных атомов в кристаллической решетке создает *точечные дефекты*. В кристалле, состоящем из одинаковых атомов, например в кристалле металла, в каком-то участке решетки может отсутствовать один из атомов. На его месте будет полость, вокруг нее — искаженная структура (рис. 144, а). Такой дефект называется *вакансией*. Если же атом данного вещества или атом примеси попадает между атомами в узлах решетки (рис. 144, б), то возникает *дефект внедрения*.

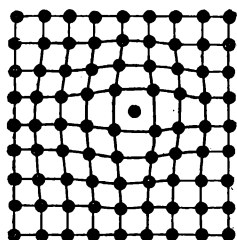
Картина усложняется при переходе от металлического кристалла к ионному. Здесь должна соблюдаться электронейтральность, поэтому образование дефектов связано с перераспределением зарядов. Так, появление вакансии катиона сопровождается возникновением вакансии аниона (рис. 145, а); такой тип дефекта в ионном кристалле называется *дефектом Шоттки*. Внедрение иона в междоузлие сопровождается появлением на его прежнем месте вакансии, которую можно рассматривать как центр заряда противоположного знака (рис. 145, б) здесь мы имеем *дефект Френкеля*. Указанные названия даны в честь

австрийского ученого Шоттки и советского физика Я.И. Френкеля, впервые теоретически рассмотревших образование соответствующих дефектов.

Точечные дефекты возникают по разным причинам, в том числе и в результате теплового движения частиц. Вакансии (а также дефекты внедрения) могут перемещаться по кристаллу — в пустоту попадает



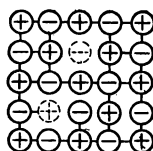
a



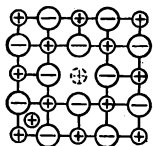
б

Рис. 144. Схематическое изображение точечных дефектов:

a — вакансия; *б* — дефект внедрения



a



б

Рис. 145. Точечные дефекты в ионных кристаллах:

a — дефект Шоттки; *б* — дефект Френкеля; пунктиром показаны вакансии

соседний атом, его место освобождается и т. д. Этим объясняется диффузия в твердых телах и *ионная проводимость* кристаллов солей и оксидов, которые становятся заметными при высоких температурах.

Дефекты Френкеля всегда образуются в результате перемещения катионов; они обычно значительно меньше анионов и легче внедряются в решетку. Образование этих дефектов, например, интенсивно происходит в AgBr, где концентрация ионов Ag^+ в междоузлиях при 210 и 300°C составляет соответственно 0,076 и 0,4%. Возникновению дефектов Френкеля способствует малый радиус катионов и легкая деформируемость, т. е. высокая поляризуемость, анионов. Наоборот, дефекты Шоттки характерны для соединений, где катионы и анионы имеют примерно одинаковые размеры и мало поляризуемы, что затрудняет внедрение.

Отсутствие одного из элементов в некоторых узлах решетки соединения изменяет его состав — обуславливает *отклонение от стехио-*

метрии*. Известен ряд веществ, в кристаллах которых дефектов Шоттки так много, что отклонения от стехиометрии легко определяются химическим анализом. В зависимости от условий получения и роста кристаллов число вакансий может быть различным, поэтому *нестехиометрические соединения* обычно имеют непостоянный состав. К числу таких веществ относятся хорошо изученные оксид и карбид титана. Их состав можно выразить в общем виде формулами с переменным индексом x : TiO_x , $x = 0,70 \div 1,30$ и TiC_x , $x = 0,60 \div 1,00$.

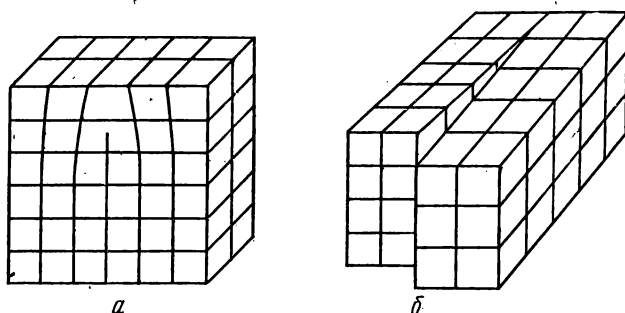


Рис. 146. Дислокации:
а — краевая; б — винтовая

Отклонения от стехиометрии могут быть связаны и с дефектами внедрения; возможны также различные комбинации двух рассмотренных механизмов. Исследования последних десятилетий выявили среди неорганических веществ огромное количество нестехиометрических соединений; таковыми, в частности, являются большинство оксидов, нитридов, гидридов, карбидов и силицидов d -элементов.

Своеобразные дефекты образуются при внедрении атомов щелочных металлов в кристаллические решетки их галогенидов. Эти дефекты можно создать нагреванием кристаллов в парах металлов. Они делают кристаллы окрашенными. Так, NaCl , выдержанный в парах натрия, окрашивается в желтый цвет, KCl в парах калия — в синий. Попадая в кристалл, атомы щелочного металла отдают свои электроны анионным вакансиям, в результате получают своеобразные системы вакансии — электрон, похожие по свойствам (в частности, спектрам) на одноэлектронные атомы. Такие дефекты называют *F-центрами*.

Кроме рассмотренных точечных дефектов в кристаллах всегда имеются также *дислокации* — дефекты, связанные со смещением рядов атомов. Дислокации бывают *краевыми* и *винтовыми*. Первые обусловлены обрывом плоскостей, заполненных атомами (рис. 146, а); вторые — взаимным сдвигом плоскостей, соответствующим вращению одной из них вокруг перпендикулярной ей оси (рис. 146, б). Ди-

* *Стехиометрия* — учение о составе веществ, основанное на законах постоянства состава, эквивалентов и кратных отношений (*законы стехиометрии*).

слокации могут перемещаться по кристаллу; этот процесс происходит при *пластической деформации* кристаллических материалов.

6. Энергетика ионных кристаллов. Поскольку во многих неорганических веществах химическая связь между частицами близка к ионной, этот тип кристаллических решеток представляет особый интерес для неорганической химии. Большое значение имеет величина энергии кристаллической решетки U_0 , измеряемая работой, которую необходимо совершить для удаления составляющих кристалл ионов на бесконечно большое расстояние друг от друга. Эту величину обычно относят к грамм-молекуле вещества.

Величина энергии кристаллической решетки определяет прочность кристаллов, их растворимость и другие свойства. Как мы увидим ниже (см. стр. 281), зная энергию кристаллической решетки, можно найти энергию взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами растворителя — *энергию сольватации*, от величины которой во многом зависит поведение вещества в растворах.

Энергия кристаллических решеток может быть найдена из экспериментальных данных и вычислена теоретически. Рассмотрим сначала ее теоретический расчет.

Впервые уравнение для вычисления энергии кристаллических решеток было получено Борном; оно имеет вид

$$U_0 = (az_1 z_2 N_0 e^2 / r_0) [1 - (1/n)]. \quad (\text{IV.13})$$

Как видно, это уравнение отличается от формулы Борна для расчета энергии ионных молекул [уравнение (III.105), стр. 205] множителем N_0 и a . Первая величина является числом Авогадро; она введена в уравнение для пересчета энергии на моль вещества*. Величина a называется *коэффициентом Маделунга* (по имени исследователя, вычислившего впервые в 1918 г. эту величину для NaCl). Введение этого коэффициента в уравнение (IV.13) обусловлено тем, что в кристаллической решетке в отличие от ионной молекулы каждый ион взаимодействует не с одним ионом противоположного знака, а с большим количеством положительных и отрицательных ионов, находящихся на различных расстояниях от рассматриваемого иона. Поясним принцип вычисления коэффициента Маделунга на примере хлорида натрия.

Рассмотрим один из ионов натрия в кристаллической решетке NaCl (см. рис. 137). Каждый ион натрия имеет своими ближайшими соседями 6 ионов хлора на расстоянии r ; энергия кулоновского взаимодействия с этими ионами будет $u_1 = -6(e^2/r)$.

Далее вокруг выбранного иона располагаются 12 ионов натрия; расстояние между ними и рассматриваемым ионом составляет $r\sqrt{2}$. Поскольку эти ионы имеют тот же знак, что и рассматриваемый ион, энергия взаимодействия запишется $u_2 = 12(e^2/r\sqrt{2})$.

* Энергия кристаллической решетки является положительной величиной, поскольку согласно определению это *энергия разрушения решетки*. Энергия образования решетки из свободных ионов имеет ту же величину, но она отрицательна.

Следующими соседями иона являются восемь ионов хлора, расположенных на расстоянии $r\sqrt{3}$; это дает вклад в энергию взаимодействия $u_3 = -8(e^2/r\sqrt{3})$. В общем виде выражение для энергии взаимодействия может быть записано так: $U_k = u_1 + u_2 + u_3 \dots$. Данный ряд является сходящимся*; вычислив, подобно тому как это было сделано для u_1 , u_2 и u_3 , достаточное число членов, можно найти, что $U_k = -a(e^2/r) = -1,7475(e^2/r)$.

Следовательно, энергия кулоновского взаимодействия одного иона со всеми другими ионами в решетке хлорида натрия в a раз превышает энергию взаимодействия двух однозарядных ионов, находящихся на расстоянии r . Таким образом, коэффициент Маделунга a для NaCl равен 1,7475. Аналогичным методом можно вычислить эти величины и для других кристаллических решеток. Значения коэффициентов Маделунга для некоторых типов кристаллических структур приведены в табл. 24.

Таблица 24

Коэффициенты Маделунга a для некоторых типов кристаллических решеток

Структурный тип	Формула	Координационное число		a
Хлорид натрия	NaCl	Na 6;	Cl 6	1,7475
Хлорид цезия	CsCl	Cs 8;	Cl 8	1,763
Сфалерит	ZnS	Zn 4;	S 4	1,638
Вюртцит	ZnS	Zn 4;	S 4	1,641
Фторид кальция	CaF ₂	Ca 8;	F 4	2,520
Рутил	TiO ₂	Ti 6;	O 3	2,408

Сопоставление уравнения (III.105) для расчета энергии связан в ионной молекуле и уравнения (IV.13) для расчета энергии кристаллической решетки показывает, что если пренебречь сравнительно небольшим изменением r_0 при переходе газообразных молекул в кристалл, то можно считать, что энергия образования кристалла из ионов в a раз превышает энергию образования соответствующего числа ионных молекул. Как видно из табл. 24, коэффициенты Маделунга больше единицы. Поэтому образование кристалла из ионных молекул сопровождается выделением значительного количества энергии и, наоборот, превращение кристалла в газ (состоящий из молекул), т. е. его сублимация, требует большой затраты энергии. Поэтому ионные кристаллы имеют высокие температуры плавления и большие теплоты сублимации.

Энергия отталкивания электронных оболочек U_6 («борновское отталкивание») быстро уменьшается с расстоянием между частицами, поэтому при ее вычислении можно ограничиться рассмотрением взаи-

* Ряд называется сходящимся, когда при увеличении числа членов их алгебраическая сумма стремится к определенному пределу.

действия иона только с ближайшими соседями, которые находятся на расстоянии r . Поэтому можно написать

$$U = U_K + U_6 = -(aN_0 z_1 z_2 e^2/r) + (N_0 B/r^n). \quad (IV.14)$$

Величина B определяется из условия равенства сил на расстоянии r_0 так же, как это было описано на стр. 204; в результате получается уравнение (IV.13).

Входящий в уравнение (IV.13) коэффициент борновского отталкивания n находят из данных по *сжимаемости* кристаллов; рассмотрим принцип этого расчета.

Под сжимаемостью кристалла κ понимают относительное уменьшение объема, пересчитанное на единицу приложенного давления P , т. е.

$$\kappa = -(1/V) (dV/dP). \quad (IV.15)$$

При сжатии кристалла происходит сближение ионов — уменьшается r , входящее в уравнение (IV.14). Очевидно, объем моля кристалла пропорционален кубу межионного расстояния, т. е.

$$V = \beta r^3; \quad (IV.16)$$

коэффициент пропорциональности β легко найти из геометрических соотношений, если известен тип структуры кристалла; для кристаллов типа NaCl $\beta = 2N_0$.

Уменьшение r приводит к изменению потенциальной энергии dU ; приравнявая это изменению работе PdV , совершаемой давлением, имеем $-dU = PdV$, поэтому

$$P = -(dU/dV) \quad \text{и} \quad (dP/dV) = -(d^2U/dV^2). \quad (IV.17)$$

Таким образом, сжимаемость кристалла, определяемая соотношением (IV.15), может быть выражена через вторую производную потенциальной энергии ионов по объему.

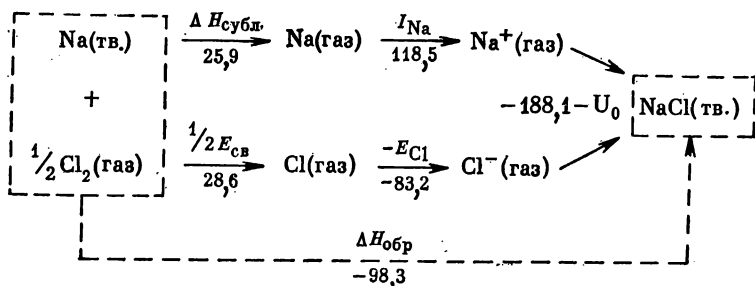
Поскольку имеются соотношения (IV.15) и (IV.17) и известно также выражение для потенциальной энергии ионов в кристалле (IV.14), то можно представить сжимаемость как функцию r_0 и n . Проведение соответствующих выкладок, которые несложны, но громоздки (потому они здесь не приводятся), дает для кристаллов типа A^+B^- выражение

$$n = 1 + (18V_0^4 / \kappa a e^2), \quad (IV.18)$$

откуда можно вычислить n , если известны κ и r_0 . Сжимаемость кристаллов κ может быть определена экспериментально. Эти измерения позволили найти значения n , приведенные на стр. 204.

Рассмотрим теперь вычисление энергий решеток из экспериментальных данных. Для этого требуется знание энергетических эффектов ряда процессов, совокупность которых может быть представлена схемой, называемой *циклом Борна—Габера*. Разберем этот цикл на

примере хлорида натрия:



В этом цикле мы мысленно переходим от твердого металлического натрия и газообразного хлора (левая часть схемы) к кристаллическому хлориду натрия (правая часть схемы) двумя путями. Первый состоит в превращении натрия и хлора в состояние ионов Na^+ и Cl^- и образовании из них твердого хлорида натрия. В соответствии с определением понятия «энергия кристаллической решетки» при образовании NaCl из газообразных ионов выделяется энергия, равная по абсолютной величине U_0 . Для получения ионов натрия требуется превратить металлический натрий в пар. На это затрачивается теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$, величина которой может быть определена термодимическими методами. Затем нужно подвергнуть атомы ионизации, что требует затраты энергии ионизации I_{Na} , которая также может быть измерена (см. стр. 52). Для получения ионов хлора необходимо сначала разорвать связь в молекуле Cl_2 ; на получение одного атома хлора потребуются затраты $\frac{1}{2} E_{\text{св}}$ (об определении данной величины см. стр. 132); затем к атому хлора нужно присоединить электрон, оторванный от атома натрия; при этом выделяется энергия сродства к электрону E_{Cl} .

Второй путь непосредственно приводит от хлора и натрия к кристаллическому NaCl . Тепловой эффект данного процесса сравнительно легко может быть измерен — это теплота образования хлорида натрия из простых веществ $\Delta H_{\text{обр}}$.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект не зависит от пути, по которому проходит процесс, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Поскольку в обоих рассмотренных вариантах процесса конечное и начальное состояния одинаковы, то суммарный энергетический эффект первого пути равен тепловому эффекту второго — теплоте образования NaCl из простых веществ. Таким образом мы можем записать: $\Delta H_{\text{обр}} = \Delta H_{\text{субл}} + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2} E_{\text{св}} - E_{\text{Cl}} - U_0$, откуда

$$U_0 = -\Delta H_{\text{обр}} + \Delta H_{\text{субл}} + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2} E_{\text{св}} - E_{\text{Cl}}. \quad (\text{IV.19})$$

Все величины, стоящие в правой части этого соотношения, могут быть измерены; таким образом, может быть найдено значение U_0 . В приведенном выше цикле Борна—Габера для NaCl указаны энергетические эффекты для всех написанных процессов (в ккал).

Из величин, входящих в цикл Борна—Габера, наиболее трудно измерить сродство к электрону E . Поэтому вначале этот цикл использовался не для нахождения энергий кристаллических решеток, а для определения сродства электрону; энергия решетки в этом случае вычислялась теоретически по методу Борна. В дальнейшем, когда были разработаны методы экспериментального определения сродства к электрону, оказалось, что величины E , найденные из теоретических значений энергий решеток, довольно близки к экспериментальным. Таким образом, теоретический расчет U_0 для ионных кристаллических решеток дает правильные величины. Разница между теоретическими значениями U_0 и величинами U_0 , вычисленными из цикла Борна—Габера, для галидов щелочных металлов составляет несколько процентов, для солей многовалентных металлов она больше. Это можно объяснить наличием определенной доли ковалентной связи в этих соединениях.

Значения энергии кристаллической решетки для некоторых соединений, найденные из экспериментальных данных, приведены в табл. 25.

Как видно, для солей, состоящих из однозарядных ионов, это величины порядка 200 ккал/моль; для веществ, содержащих многозарядные ионы, они значительно больше. Параллелизм хода U_0 в рядах сходных веществ иллюстрируется сопоставлением, приведенным на рис. 147.

Оба метода нахождения энергии решетки — экспериментальный и теоретический — требуют данных, получение которых сопряжено с определенными трудностями. Так, для вычисления коэффициента Маделунга необходимо знать кристаллическую структуру вещества, которая определяется посредством сложной расшифровки рентгенограмм кристаллов, а также величину сжимаемости χ , измерение которой связано с техникой высоких давлений, доступной лишь немногим лабораториям. Поэтому широко используется уравнение, предложенное для расчета энергий решеток А. Ф. Капустинским; вычисление U_0 при помощи этого уравнения требует знания только ионных радиусов.

А. Ф. Капустинским было замечено, что коэффициент Маделунга для различных веществ приблизительно пропорционален числу атомов, входящих в молекулу соли. Было также предложено считать коэффициент борновского отталкивания n одинаковым для всех соеди-

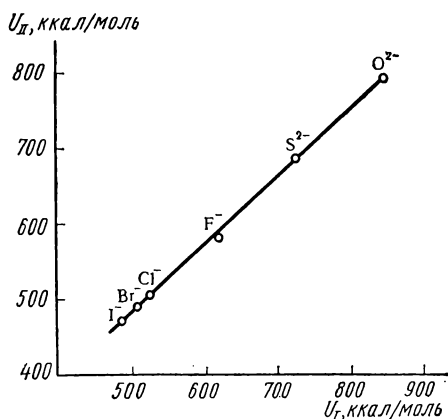


Рис. 147. Взаимосвязь энергий решеток соединений кальция (U_I) и стронция (U_{II}).

Энергия кристаллических решеток некоторых веществ, ккал/моль

Катион	Анион					
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻	S ²⁻
Li ⁺	247	202	191	177	703	—
Na ⁺	219	188	177	165	623	—
K ⁺	194	169	162	153	563	—
Rb ⁺	186	164	158	149	544	—
Cs ⁺	179	156	151	144	527	—
Be ²⁺	826	713	692	670	1080	—
Mg ²⁺	689	595	577	553	940	778
Ca ²⁺	617	525	508	487	842	722
Sr ²⁺	580	504	489	467	791	687
Ba ²⁺	547	468	463	440	747	656
Zn ²⁺	718	642	633	620	970	852
Cd ²⁺	662	598	593	563	911	802
Hg ²⁺	—	624	624	630	940	842
Pb ²⁺	590	534	528	497	850	732
Mn ²⁺	—	589	555	542	920	841
Cu ²⁺	—	660	652	—	990	890

нений и заменить межионное расстояние r_0 суммой радиусов катиона и аниона. Тогда уравнение (IV.13) принимает вид

$$U_0 = (A z_K z_A \sum n) / (r_K + r_A), \quad (\text{IV.20})$$

где A — постоянная величина; $\sum n$ — число ионов, входящих в формулу соли (например, для CaCl_2 $\sum n = 3$), z_K и z_A — зарядности катиона и аниона; r_K и r_A — их радиусы. Из данных по энергиям кристаллических решеток величина A была найдена равной 256,1 (если выражать U_0 в ккал/моль, а r в Å).

Несмотря на то что формула А. Ф. Капустинского содержит ряд упрощений по сравнению с уравнением Борна (IV.13), она дает не менее точные результаты. Это объясняется, по-видимому, тем, что неточности, вносимые указанными упрощениями, в значительной степени компенсируются отклонениями реальных значений U_0 от теоретических величин, даваемых уравнением Борна; эти отклонения, как уже указывалось, обусловлены наличием во всех кристаллических веществах определенной доли ковалентной связи. Расчеты по уравнению А. Ф. Капустинского чрезвычайно просты, и оно широко используется в самых различных областях науки.

7. Металлы и полупроводники. Особое место среди твердых тел занимают вещества, обладающие электропроводностью. Перенос электричества в них может осуществляться ионами или электронами.

Многие кристаллы проявляют ионную проводимость при повышенных температурах, когда вследствие усиления теплового движения происходит интенсивное перемещение дефектов решетки (см. стр. 263). При наложении электрического поля это движение становится упорядоченным.

доченным — положительные и отрицательные заряды передвигаются преимущественно к соответствующим электродам. На электродах происходит разряд ионов и выделение продуктов электролиза. Так, например, иодид серебра AgI обнаруживает ионную проводимость при сравнительно невысокой температуре (300—400°C). Практическое применение твердых ионных проводников пока сравнительно невелико; они используются, в частности, в гальванических элементах с твердыми электролитами.

Несравненно большее практическое значение имеют твердые тела с проводимостью, обусловленной движением электронов. Их подразделяют на две группы — металлы и полупроводники.

Полупроводниками являются кремний, германий, серое олово (аллотропная форма олова, устойчивая ниже 13 °C), мышьяк, селен, многие оксиды — Cu_2O , Fe_3O_4 и др.), сульфиды (PbS , Cu_2S , MoS_2 и др.), селениды и теллуриды ряда металлов, некоторые металлические соединения (InSb , GaAs и др.). Известно много органических полупроводников.

Полупроводники обычно обладают меньшей электропроводностью, чем металлы, но не в этом состоит их основное отличие. Более существенны три другие особенности полупроводников:

1) электропроводность (величина, обратная электросопротивлению) полупроводников значительно возрастает с повышением температуры. Электропроводность металлов с повышением температуры уменьшается, причем это уменьшение невелико;

2) электропроводность полупроводников очень сильно зависит от присутствия в них некоторых примесей. Так, добавка $10^{-3}\%$ As к германию увеличивает его электропроводность в 10 000 раз. Введение таких малых количеств примесей в металлы изменяет их электропроводность незначительно;

3) электропроводность полупроводников чувствительна к различным излучениям, что не наблюдается для металлов.

Если при рассмотрении ионных кристаллов правомерно использовать электростатику, то для электронных явлений возможно только квантовомеханическое объяснение — на нем и базируется современная теория металлов и полупроводников. Ее основу составляет представление об *энергетических зонах*, которое мы здесь кратко рассмотрим.

Электроны, обуславливающие проводимость металлов и полупроводников, делокализованы — они могут находиться около любого атома в кристалле. Поэтому в данном случае применим подход, использованный ранее при рассмотрении делокализованных химических связей.

Мы видели (стр. 200), что при образовании делокализованных молекулярных орбиталей из n атомных энергетических уровней образуется n молекулярных уровней энергии. Аналогичная ситуация наблюдается и в кристалле, только атомов здесь очень много. Обозначим их число N ; оно сопоставимо с числом Авогадро $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$. Большое число очень близко расположенных энергетических уровней образует *энергетическую зону*.

Так же, как в молекулах заполняться электронами могут все МО или только часть из них, энергетические зоны в твердых телах могут быть заполнены электронами полностью или частично.

На рис. 148 схематически представлена зависимость энергии электронов E от межатомного расстояния r при образовании кристаллов натрия. Кривые на рис. 148 аналогичны рассмотренным ранее кривым энергии межатомного взаимодействия (рис. 65). Веерообразно

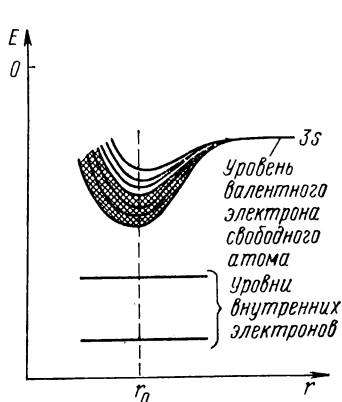


Рис. 148. Образование энергетической зоны натрия

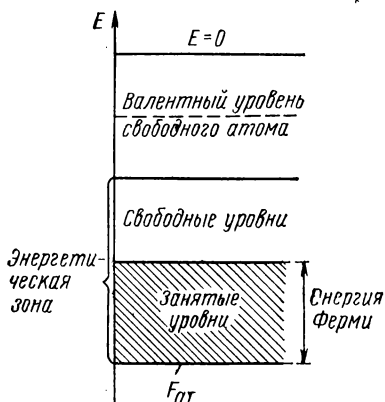


Рис. 149. Схема энергетической зоны натрия

расходящиеся линии показывают изменение энергии отдельных уровней при сближении атомов (разумеется, на рисунке невозможно показать все уровни, так как их очень много). Минимум кривых отвечает равносному расстоянию r_0 в кристалле. Занятые электронами уровни заштрихованы.

На рис. 149 представлен разрез графика рис. 148 по вертикали, отвечающей r_0 , и приведены термины, обозначающие различные уровни и отрезки такой энергетической диаграммы.

Минимальную энергию электронов в зоне $E_{ат}$ можно рассматривать, как энергию атомной орбитали, искаженной полем соседних атомов. Превышение энергией электронов величины $E_{ат}$ связано с наличием у электронов в металле избыточной (по сравнению с присущей им в атоме) кинетической энергии E_k , обуславливающей их перемещение в кристаллической решетке. Таким образом, полная энергия электронов E может рассматриваться как сумма $E_{ат} + E_k$. Максимальное значение E_k электронов в зоне называется *энергией Ферми* (название дано в честь итальянского физика Э. Ферми, внесшего большой вклад в квантовую теорию металлического состояния).

Энергетические зоны в твердых телах могут быть исследованы экспериментально различными физическими методами. Здесь мы лишь отметим возможность их изучения по рентгеновскому излучению, испускаемому кристаллами при бомбардировке их электронами.

Попадающие на кристалл быстрые электроны «выбивают» электроны из внутренних оболочек атомов, на освободившиеся орбитали переходят электроны из вышележащих уровней; это сопровождается испусканием квантов рентгеновского излучения. Так, в металлическом натрии на освободившееся место в оболочке $2p$ может «провалиться»

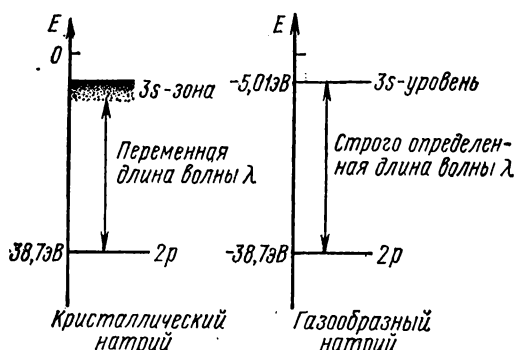


Рис. 150. Происхождение мягкого рентгеновского излучения натрия

электрон из вышележащей энергетической зоны. Поскольку электроны в зоне могут обладать различными энергиями, вместо линии рентгеновского излучения в этом случае наблюдается полоса, ширина которой соответствует ширине энергетической зоны (рис. 150). По распределению интенсивности в полосе можно судить о плотности распределения энергетических уровней в зоне.

Для того чтобы электроны могли двигаться под действием электрического поля, должна произойти передача им от поля некоторого импульса, а следовательно, и некоторой энергии. В представленном на рис. 149 примере это возможно, так как над заполненной электронами частью зоны лежит множество очень близких свободных энергетических уровней, на которые могут перейти электроны, получив дополнительную энергию. Поэтому натрий электропроводен.

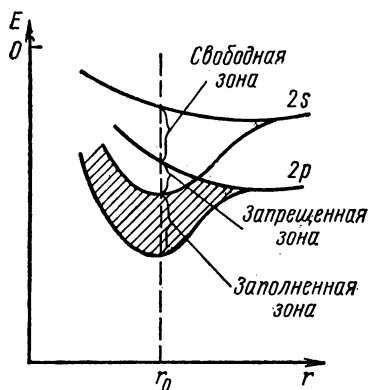


Рис. 151. Образование энергетических зон в алмазе

Аналогичная закономерность характера и для других металлов — они имеют энергетическую зону, заполненную электронами лишь частично.

Иная ситуация имеет место в кристаллах веществ, не проводящих электрический ток, — диэлектриков. На рис. 151 представлены

кривые энергии межатомного взаимодействия для алмаза. Из $2s$ - и $2p$ -орбиталей N атомов углерода в алмазе образуются две зоны, каждая из которых может принять $4N$ электронов. Образование таких зон обусловлено особенностями симметрии кристалла алмаза. Внешние электроны всех атомов поступают в кристалле в нижнюю зону (по 4 от каждого атома) и она становится *заполненной*. Зона с более высокой энергией остается *свободной*. Заполненную и свободную зоны разделяет по шкале энергии промежутки в 7 эВ — *запрещенная зона*. Электроны в алмазе не могут обладать энергиями, значения которых находятся в запрещенной зоне.

Направленное движение электронов от катода к аноду при действии поля на диэлектрик невозможно, так как электроны не могут принять энергию от поля — все энергетические уровни в зоне заняты. Если же поле настолько сильное, что может сообщить электрону энергию, большую чем ширина запрещенной зоны, то электроны лавиной переходят в свободную зону и становится возможным их движение от катода к аноду — происходит *пробой* диэлектрика. Различные вещества имеют разную ширину запрещенной зоны; вот некоторые данные (в эВ): Si (1,21), Ge (0,75), Sn, серое (0,08), GaAs (1,45), GaSb (0,8) InAs (0,5), NaCl (7,0).

Если ширина запрещенной зоны невелика, то тепловое движение атомов может сообщить некоторым электронам энергию, достаточную для перехода через запрещенную зону, тогда вещество имеет некоторую электропроводность — является полупроводником. Доля электронов, переходящих в свободную зону — *зону проводимости*, быстро возрастает с повышением температуры; этим объясняется сильное возрастание электропроводности полупроводников при нагревании.

Переход через запрещенную зону может произойти также в результате поглощения кванта; отсюда зависимость электропроводности полупроводников от воздействия излучения.

Условно считают полупроводниками вещества с шириной запрещенной зоны менее 1,5 эВ; при большей ширине этой зоны вещества причисляют к диэлектрикам.

Изменение свойств полупроводников под действием примесей удобно рассмотреть на примере германия, имеющего кристаллическую решетку типа алмаза. Энергетические зоны германия аналогичны зонам алмаза, только имеют другую ширину.

При введении небольшого количества мышьяка в германий атомы мышьяка замещают атомы германия в кристаллической решетке. У атома мышьяка на внешнем слое на один электрон больше, чем у атома германия, поэтому все электроны мышьяка не могут разместиться в заполненной зоне. Избыточные электроны, по одному на каждый атом As, попадают в зону проводимости. Таким образом, примесь мышьяка резко увеличивает электропроводность германия. Проводимость, связанная с присутствием электронов в свободной зоне, называется *электронной*.

Другие изменения происходят при добавлении таллия как примеси к германию. Атомы таллия, замещающие германий в решетке, имеют на внешнем слое 3 электрона — на 1 электрон меньше, чем атомы Ge.

Поэтому электроны таллия заполняют не все уровни нижней энергетической зоны германия; в этой зоне остается некоторое количество свободных мест — по одному на каждый атом Tl. При воздействии поля электрон с занятого уровня легко может перейти на более высокий свободный уровень той же зоны; вспомним, что эти уровни очень близки. На освободившееся место перейдет электрон с более низкого уровня и т. д.; электроны будут получать импульс от поля и двигаться по направлению от катода к аноду. Перемещение электронов с замещением свободных уровней — вакансий, или, как чаще говорят, *дырок*, удобно трактовать как движение в обратном направлении —

от анода к катоду положительно заряженных дырок. Такая проводимость называется *дырочной*.

Рассмотренные закономерности лежат в основе свойств полупроводниковых материалов, благодаря чему последние нашли широчайшее применение.

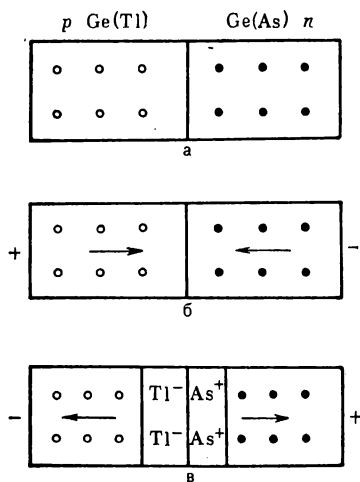


Рис. 152. Схема работы полупроводникового выпрямителя

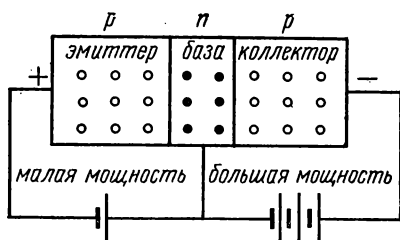


Рис. 153. Схема действия транзистора

Зависимость электропроводности полупроводников от температуры используют в *термисторах* — датчиках, позволяющих с огромной точностью измерять малые изменения температуры. Зависимость электропроводности от излучений аналогично используют в *фотосопротивлениях*.

Исключительно плодотворным оказалось использование свойств полупроводниковых материалов, имеющих прилегающие друг к другу области с электронной и дырочной проводимостью. Такое сочетание называется *p-n-переходом*, буквы *p* и *n* обозначают соответственно области с дырочной и электронной проводимостью (от английских слов *positiv* — положительный и *negativ* — отрицательный).

На рис. 152 представлена схема, поясняющая действие *p-n-перехода* (германий с добавкой с одной стороны As, а с другой — Tl) как выпрямителя тока (*полупроводникового диода*).

Носители тока — электроны и дырки — показаны соответственно темными и светлыми кружками. При движении электронов и дырок навстречу друг другу (рис. 152, б) ток проходит свободно — в

p -области его переносят дырки, в n -области — электроны, на границе областей происходит заполнение дырок электронами — рекомбинация. Наоборот, при другом направлении тока, когда происходит удаление дырок и электронов друг от друга (рис. 152, в) в пограничной области остаются ионы Tl^- и As^+ , имеющие на внешнем слое четыре электрона (как и атомы Ge). Наличие таких ионов в решетке германия не приводит ни к появлению электронов в зоне проводимости, ни к возникновению дырок в заполненной зоне. Пограничная область в этом случае лишена носителей тока и p - n -переход ток не пропускает.

На рис. 153 показан принцип действия полупроводникового усилителя — *транзистора (полупроводникового триода)*. Он состоит из трех частей — двух p -проводников — *эмиттера* и *коллектора*, между которыми находится очень узкая область с n -проводимостью — *база*. При отсутствии тока в цепи эмиттер — база ток в цепи коллектор — база не идет, так как работа p - n -перехода база-коллектор соответствует рис. 152; в. Пропускание тока в цепи эмиттер—база «забрасывает» в базу носители тока, в результате цепь коллектора становится проводящей. Током малой мощности в цепи эмиттер—база можно управлять током большой мощности в цепи коллектор-база.

Большая чувствительность электросопротивления полупроводников к примесям, сочетающаяся с необходимостью иметь в полупроводниковых устройствах проводимость не только строго определенной величины, но и типа (электронную или дырочную), обуславливают высокие требования к чистоте применяемых для их изготовления материалов.

Глава вторая

ЖИДКОЕ И АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЯ

1. Строение жидкостей. Жидкое агрегатное состояние является промежуточным между кристаллическим и газообразным (см. рис. 116). Поэтому при высоких температурах свойства жидкости приближаются к свойствам неидеального газа (где весьма часты многократные столкновения молекул), при низких — к свойствам кристаллического вещества. Так, если жидкость нагревать под возрастающим давлением (иначе она превратится в пар), то можно достичь такого состояния, при котором парообразование жидкости не сопровождается расходом энергии. Это состояние называется *критическим*; ему соответствуют критические температура и давление, разные для различных веществ (см. рис. 116). В *критической точке* все свойства жидкости и пара (энергия, плотность и т. д.) становятся тождественными. Следовательно, если жидкость подвергнуть нагреванию под критическим давлением, то при достижении критической температуры она ничем, в частности, — ни характером движения частиц, ни структурой, — не будет отличаться от своего пара*.

* Черты сходства газа с жидкостью проявляются и в том, что сильно сжатые смеси некоторых газов расслаиваются подобно тому, как расслаиваются некоторые жидкости, ограниченно растворимые друг в друге.

С другой стороны, сходство жидкости с газом (термины «газ» и «пар» следует считать синонимами) по мере понижения температуры постепенно уступает все более усиливающемуся ее сходству с соответствующими ей кристаллами. Оно становится максимальным вблизи точки кристаллизации. Но и в точке кристаллизации оба эти состояния отличаются*. Однако изменение свойств вещества при его отвердевании (плавлении), как правило, невелико. На примере некоторых металлов это видно из табл. 26, в которой приводятся относительные изменения объема v , теплоемкости c и коэффициентов сжимаемости χ при плавлении, а также теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ некоторых металлов. Следует подчеркнуть, что аналогичная картина наблюдается для самых различных веществ (а не только для металлов) и для многих других свойств (а не только для плотности, теплоемкости и коэффициента сжимаемости). Так, для большинства веществ изменение объема при кристаллизации составляет около 10%. Это означает, что межчастичное расстояние меняется всего лишь на $\sim 3\%$, т. е. что расположение частиц в жидкости близко к их расположению в кристалле. Близость же теплоемкостей жидкого расплавленного и отвердевшего вещества свидетельствует о сходстве теплового движения частиц в жидких и твердых телах. Их энергетическое сходство в точке плавления подтверждается и тем, что в отличие от теплот парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ невелики. Так, для Hg $\Delta H_{\text{пар}} = 5$, а $\Delta H_{\text{пл}} = 0,7$ ккал/моль (см. также табл. 26). Иными словами, в

Таблица 26

Некоторые характеристики ряда металлов в точке плавления

Металл	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{v_{\text{ж}} - v_{\text{к}}}{v_{\text{к}}} 100$	$\frac{c_{\text{ж}} - c_{\text{к}}}{c_{\text{к}}} 100$	$\frac{\chi_{\text{ж}} - \chi_{\text{к}}}{\chi_{\text{к}}} 100$	$\Delta H_{\text{пл}},$ ккал/г-ат
Cd	321	4,7	3,4	30,0	1,47
Hg	-39	3,6	-2,4	6,4	0,55
Pb	327	4,8	7,7	8,3	1,20
Sn	232	2,8	-6,3	21	1,66

жидкости, по крайней мере вблизи точки кристаллизации, свойственное кристаллам упорядоченное расположение частиц утрачивается лишь частично. Представления, основанные на близости жидкости к кристаллу, впервые выдвинул Я. И. Френкель (1934 г.).

Наличие в жидкости пространственного упорядочения молекул подтверждается и многими другими фактами, в частности экспериментами по рассеянию света и рентгеновского излучения, нейтронов и электронов.

Дебаеграммы жидкостей, изученных при температурах, близких

* Опыты показали, что даже при очень высоких давлениях различия в свойствах вещества в жидком и кристаллическом состоянии не исчезают

к температурам кристаллизации, сходны с рентгенограммами кристаллов; они отличаются лишь размытостью колец, которая возрастает с температурой.

Результаты рентгеновского анализа жидкостей можно объяснить, представив их структуру либо как скопление множества ультрамикроскопических значительно деформированных агрегатов, либо в виде непрерывной структурной сетки, в которой элементы структурного порядка ограничены ближайшими соседями.

Первое предположение означает, что огромное число мельчайших «кристаллических островков» (они получили название *сиботоксических групп*) разделены областями беспорядочного расположения частиц. Эти группы не имеют резких границ, плавно переходя в области неупорядоченного расположения частиц; они перемещаются и не только непрерывно утрачивают одни частицы и пополняются другими, но могут разрушаться и создаваться вновь. Как в газе, они перемещаются по объему; как в кристаллах, колеблются около положения равновесия. Нагревание сокращает время «оседлой» жизни сиботоксических групп, охлаждение приводит к противоположному результату. Таким образом, представление о жидкости формируется на основании результатов синтеза представлений о газах и кристаллах — сочетания закономерного расположения молекул в небольших объемах с неупорядоченным распределением во всем объеме.

Второе предположение сводится к представлению о *квазикристаллической* структуре жидкости: каждая молекула окружена соседними, которые располагаются вокруг нее почти так же, как и в кристалле того же вещества. Однако во втором слое появляются отклонения от упорядоченности, которые увеличиваются по мере отдаления от первоначально взятой молекулы; иначе говоря, отступление от правильного расположения по мере удаления от данной молекулы систематически возрастает и на большом расстоянии становится очень значительным — в жидкости существует *ближний порядок*. Этим строение жидкости отличается от строения кристаллов, характеризующегося строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (иона, атома, группы атомов, молекул) во всех направлениях, т. е. *дальним порядком*. Таким образом, при $T \rightarrow T_{\text{крст}}$ жидкость является искаженным кристаллом, в котором утрачен дальний порядок.

Какая точка зрения предпочтительнее — сказать трудно. Важно то, что в жидкости существует определенный порядок, тем более высокий, чем ближе жидкость к точке плавления, и что обе гипотезы объясняют свойства жидкости.

Изучение рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях, состоящих из многоатомных молекул, показало не только упорядоченное расположение молекул, но и известную закономерность во взаимной ориентации частиц. Эта ориентация усиливается для полярных молекул и если проявляется действие водородной связи.

Хотя при кристаллизации жидкости в общем распределение частиц меняется незначительно, однако у одних веществ оно почти не изменяется, а у других становится существенно иным. В последнем случае, когда кристаллизация требует значительной «переупаковки» частиц,

ее осуществление более затруднено. Задержка кристаллизации обуславливает возможность переохлаждения жидкости — охлаждения ее до температуры ниже точки плавления. Так как возможная степень переохлаждения будет при прочих равных условиях тем больше, чем менее «изоструктурно» вещество в жидком и твердом состояниях, то по способности к переохлаждению можно косвенно судить и о строении жидкости.

Беспорядочное движение молекул жидкости приводит к непрерывному изменению расстояний между ними. Это можно выразить словами: структура жидкости носит статистический характер. В этом состоит существенное отличие жидкости от кристаллов. Статистический характер упорядоченного расположения молекул жидкости приводит к *флуктуациям* — непрерывно происходящим отклонениям не только от средней плотности, но и от средней ориентации, так как молекулы жидкости способны образовывать группы, в которых преобладает определенная ориентация. Чем меньше величина этих отклонений, тем чаще они встречаются.

Из жидких тел для неорганической химии наибольший интерес представляют вода и водные растворы электролитов; поэтому мы подробнее остановимся на их строении.

2. Строение жидкой воды. Как уже указывалось (см. стр. 260), молекулы H_2O в кристаллической решетке льда связаны друг с другом водородными связями. Кристаллическая структура льда весьма далека от плотнейшей упаковки. Если произвести расчет, обратный описанному на стр. 10, и исходя из определенного рентгенографически радиуса молекулы H_2O в структуре льда (1,38 Å) подсчитать плотность воды, соответствующую плотнейшей упаковке, то мы получим значение 2,0. Эта величина более чем в два раза превышает плотность льда, которая равна 0,9.

Бернал и Фаулер (Англия), впервые проделавшие тщательное рентгеноструктурное исследование воды, установили в 1933 г., что в воде остаются фрагменты структуры льда — «кристаллические островки» (см. стр. 278); для воды это явление выражено более резко, чем для большинства других жидкостей. Для большей части молекул в жидкой воде сохраняется тетраэдрическое окружение, которое они имели в структуре льда: *среднее координационное число* молекул в жидкой воде близко к четырем — при 2, 30 и 83° С оно равно соответственно 4,4; 4,6 и 4,9. Большая часть водородных связей, соединяющих молекулы H_2O в решетке льда, сохраняется и в воде: доля разорванных водородных связей при 0, 25, 60 и 100° С составляет соответственно 9, 11, 16 и 20%.

Наличие элементов кристаллической структуры наряду с большой величиной дипольного момента молекулы H_2O обуславливает очень большое значение диэлектрической проницаемости воды ϵ ; при 25° С она равна 79,5. Таким образом, взаимодействие между заряженными частицами в водной среде приблизительно в 80 раз слабее, чем в пустоте. Благодаря этому все ионные соединения в водных растворах диссоциируют. В отличие от растворителей с меньшим значением ϵ в водной среде диссоциация является практически полной.

В водном растворе диссоциируют на ионы также многие соединения с полярной связью в молекулах, такие, как галогеноводороды, H_2S , соли кадмия и др.; для подобных соединений степень диссоциации может не равняться 100%.

3. Растворы электролитов. Большинство неорганических веществ в растворах в значительной степени диссоциировано на ионы. Существование ионов в растворах электролитов обуславливает их электропроводность, быстрое протекание обменных реакций и многие другие особенности.

Причиной, вызывающей распад растворенного вещества на ионы, является интенсивное взаимодействие ионов с молекулами растворителя — *сольватация ионов*. Частным случаем сольватации ионов является *гидратация* — их взаимодействие с водой.

Впервые на значение взаимодействия между растворенным веществом и растворителем указал в 60-х годах прошлого века Д. И. Менделеев, выдвинувший *химическую теорию растворов*, согласно которой водные растворы содержат ряд неустойчивых, превращающихся друг в друга соединений растворенного вещества с водой — *гидратов*. Применяв физико-химические методы исследования, Д. И. Менделеев доказал существование подобных соединений в жидкой фазе (в системах $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH—H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OH—H}_2\text{O}$). Действительно, теперь мы знаем, что в растворах существуют относительно устойчивые молекулярные группы, образованные молекулами растворителя и растворенного вещества. По мере уменьшения полярности растворителя стремление к образованию молекулярных соединений падает. Нередко связь растворителя с растворенным веществом сохраняется и в твердом состоянии — при кристаллизации из раствора часто выделяются *кристаллосольваты*; примерами таких веществ являются $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Если кристаллизационная вода входит в состав многих солей, то «кристаллизационный спирт» встречается не часто, а например, «кристаллизационный октан» — очень редко.

Представление о *гидратации ионов*, введенное в науку в 1890 г. И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским и объединившее теорию электролитической диссоциации Аррениуса с химической теорией растворов Д. И. Менделеева, оказалось чрезвычайно плодотворным для объяснения свойств растворов электролитов.

Интенсивность взаимодействия ионов с молекулами воды может быть охарактеризована теплотой гидратации ΔH_r — количеством теплоты, которое выделяется при переходе одного грамм-иона ($6,023 \cdot 10^{23}$ ионов) из вакуума в водный раствор. Величина ΔH_r может быть найдена из экспериментальных данных; имеются также методы ее теоретического расчета.

Для расчета ΔH_r из экспериментальных данных нужно знать энергии кристаллических решеток U_0 и теплоты растворения солей ΔH_p . Процесс растворения соли можно мысленно разбить на две стадии — разрушение кристаллической решетки на ионы, сопровождающееся поглощением теплоты, равным U_0 , и гидратацию, в результате кото-

рой выделяется количество теплоты ΔH_r^* . Очевидно, тепловой эффект растворения соли равен алгебраической сумме этих величин: $\Delta H_p = \Delta H_r + U_0$, откуда

$$-\Delta H_r = U_0 - \Delta H_p. \quad (IV.21)$$

Как мы знаем (см. стр. 270), энергии кристаллических решеток известны для многих солей, а теплоты растворения сравнительно легко определяются экспериментально. Имея эти величины при помощи уравнения (IV.21), можно найти теплоты гидратации. Можно также определить изменение энтропии при гидратации ΔS_r и по уравнению $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$ вычислить изменение энергии Гиббса при переходе ионов из вакуума в раствор; величину ΔG_r часто называют *энергией гидратации*. Энергии и теплоты гидратации различаются на несколько процентов и в не очень точных расчетах и сопоставлениях значения ΔG_r часто заменяют величинами ΔH_r , которые известны для большего числа ионов.

При расчете по уравнению (IV.21) мы получаем сумму теплот гидратации обоих видов ионов, образующих соль, — катионов и анионов. Для нахождения теплот гидратации отдельных ионов эту величину нужно разделить на составляющие для катионов и анионов; выбор правильного метода разделения представляет довольно трудную задачу. В 1953 г. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский показали, что изоэлектронные ионы, имеющие разный знак заряда (например, Na^+ и F^- , K^+ и Cl^- и т. д.), в водных растворах мало отличаются по свойствам, и это различие уменьшается с ростом размера ионов. Поэтому можно с достаточной точностью определить характеристики ионов Cs^+ и I^- , разделив пополам суммарные величины для CsI . Имея эти величины, можно получить данные и для других ионов. Вычисленные таким образом энергии гидратации некоторых ионов приведены в последней графе табл. 27.

Как видно из табл. 27, энергии гидратации однозарядных ионов являются величинами порядка 100 ккал, двухзарядных — порядка 300—600 ккал, трехзарядных 800—1100 ккал. Таким образом, энергетический эффект гидратации не менее значителен, чем эффект обычного химического взаимодействия. Из этой таблицы видно также, что энергии гидратации ионов в группе периодической системы уменьшаются (что связано с ростом радиусов ионов).

На рис. 154 показан параллелизм в изменении теплот гидратации одно- и двухзарядных ионов с конфигурацией благородных газов.

Большинство ионов в растворе прочно связано с окружающими их молекулами воды, образуя *гидратные комплексы*; последние нередко сохраняются при выделении соли из раствора в образующихся при этом *кристаллогидратах*. Например, рентгеноструктурный анализ таких соединений, как $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, показывает, что

* По принятому в настоящее время правилу знаков выделению теплоты соответствует знак «минус».

Характеристики гидратации ионов с конфигурацией благородных газов (ΔG_{Γ} , ккал/г-ион)

Ион	n	$d_{\text{Me}-\text{H}_2\text{O}}$ Å	$\Delta G_{\Gamma}^{\text{I}}$	$\Delta G_{\Gamma}^{\text{II}}$	ΔG_{Γ}
Li ⁺	4	2,02	-91	-48	-121
Na ⁺	6	2,42	-81	-43	-97
K ⁺	6	2,79	-67	-39	-79
Rb ⁺	8	2,92	-72	-38	-74
Cs ⁺	8	3,10	-66	-36	-66
Be ²⁺	4	1,62	-379	-216	-577
Mg ²⁺	6	2,04	-287	-190	-450
Ca ²⁺	6; 8	2,42	-234	-171	-373
Sr ²⁺	8	2,60	-214	-163	-341
Ba ²⁺	8	2,74	-188	-158	-310
Al ³⁺	6	1,88	-670	-448	-1091
Y ³⁺	9	2,44	-507	-384	-850
La ³⁺	9	2,74	-457	-355	-771

в них содержатся комплексные ионы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

В табл. 27 приведены найденные из данных рентгеноструктурного исследования кристаллогидратов координационные числа ионов n

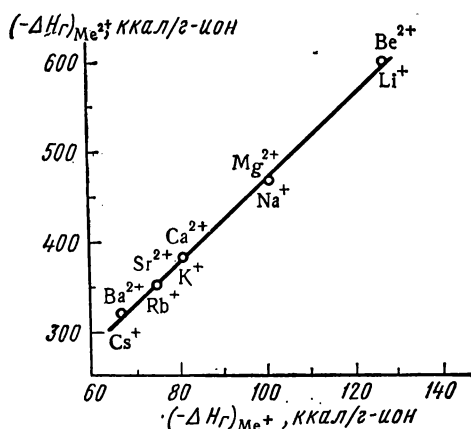


Рис. 154. Взаимосвязь теплот гидратации катионов Me^+ и Me^{2+}

и расстояния между ионом и окружающими его молекулами воды $d_{\text{Me}-\text{H}_2\text{O}}$. Точные рентгенографические исследования строения растворов (А. Ф. Скрышевский, А. К. Дорош) показали, что те же расстояния между ионом и молекулами H_2O сохраняются и в жидкой фазе.

Таким образом, гидратацию можно разделить на *первичную* — взаимодействие иона с ближайшими молекулами воды — и *вторичную* — взаимодействие с более дальними молекулами H_2O .

Впервые уравнение для теоретического расчета энергии гидратации было предложено в 1920 г. Борном.

Оно выведено исходя из того, что энергию перехода иона из вакуума в водный раствор можно представить как разность *работ зарядения* частицы в этих средах. Ион упрощенно считается проводящей сферой с радиусом r .

Работу заряджения сферы можно рассчитать, представив себе мысленно, что заряд малыми порциями dq_1, dq_2, \dots переносится из бесконечности на поверхность этой сферы. Работа dA , совершаемая при создании добавочного заряда dq на поверхности сферы, заряд которой уже равен q , выразится соотношением

$$dA = qdq/r.$$

Суммарная работа, производимая при увеличении заряда от 0 до q , будет равна

$$A = \int_0^q (q/r) dq = q^2/2r. \quad (IV.22)$$

Для заряда, помещенного в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , аналогично можно найти

$$A = q^2/2\epsilon r. \quad (IV.23)$$

В результате вычитания выражения (IV.22) из (IV.23) получается уравнение для энергии гидратации:

$$-\Delta G_r = (q^2/2r) [1 - (1/\epsilon)]. \quad (IV.24)$$

Так как для ионов $q = ez$, то уравнение (IV.24) может быть записано в виде

$$-\Delta G_r = (e^2 z^2/2r) [1 - (1/\epsilon)]. \quad (IV.25)$$

Уравнение Борна (IV.25) дает величины энергий гидратации, которые отличаются от экспериментальных значений, как правило, на несколько десятков процентов. Такое расхождение естественно вследствие грубо приближенного характера принятой при его выводе модели — ион считается заряженной проводящей сферой, а растворитель — непрерывной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ . Однако это уравнение весьма простое и дает возможность правильно оценить порядок величины ΔG_r , поэтому оно широко используется.

В последние годы появляется все больше данных, показывающих, что взаимодействие ионов с молекулами растворителя в значительной степени обусловлено квантовохимическими факторами и по своей природе аналогично образованию координационной связи в комплексных соединениях.

Начало такому рассмотрению сольватации было положено в уже упоминавшейся работе Бернала и Фаулера (см. стр. 279), которые обратили внимание на тот факт, что энергии гидратации катионов близки по величине к сумме энергий ионизации ΣI , отвечающих превращению нейтрального атома в соответствующий ион. В связи с этим Бернал и Фаулер предположили, что взаимодействие ионов с растворителем состоит в основном в возвращении иону недостающих (до образования нейтральной частицы) электронов. В дальнейшем такой подход был развит В. А. Михайловым и С. И. Дракиным, разработавшими метод расчета энергий и энтропий гидратации, дающий величины, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Поскольку находящийся в растворе ион образует сольватный комплекс в основном за счет взаимодействия с неподеленными парами электронно-донорных атомов растворителя (обычно атомами кислорода или азота), то на энергию сольватации сравнительно мало влияет остальная часть молекулы растворителя. Поэтому энергии сольватации ионов в различных растворителях с одинаковым электронно-донорным атомом очень близки. Так, энергии сольватации иона Li^+

в H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и HCOOH равны соответственно $-121,0$; $-120,0$, $-119,0$ и $-120,0$ ккал/г-ион.

Особенно интенсивно донорно-акцепторное взаимодействие с растворителем иона водорода. Он прочно соединяется с одной молекулой растворителя; в водных растворах он образует ион гидроксония H_3O^+ .

При рассмотрении сольватации ионов следует также принимать во внимание эффект внедрения иона в структуру растворителя, в результате чего в растворителе образуется полость и рвутся связи, существующие между молекулами. Для водных растворов энергия образования такой полости A_{Π} может быть приближенно вычислена исходя из энергии водородной связи $E_{\text{O} \dots \text{H}}$, равной 5 ккал/моль, по уравнению

$$A_{\Pi} = 0,9 n E_{\text{O} \dots \text{H}}, \quad (\text{IV.26})$$

где n — координационное число иона, а фактор 0,9 учитывает, что приблизительно 10% водородных связей в воде при 25°C уже разорвано (см. стр. 279).

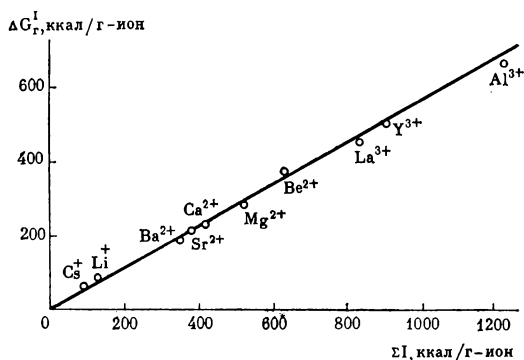


Рис. 155. Зависимость энергии первичной гидратации от суммарной энергии ионизации

Как мы знаем, каждая молекула H_2O может образовать четыре водородные связи со своими соседями. Будучи обращена одной стороной к иону, она может образовывать с находящимися вокруг нее молекулами второй гидратной оболочки лишь две водородные связи. Поскольку связь возникает между двумя молекулами, на «долю» каждой приходится $1/2$ энергии связи, отсюда в выражении появляется произведение $n E_{\text{O} \dots \text{H}}$. С учетом изложенного выражение для величины энергии гидратации иона ΔG_r можно представить суммой

$$\Delta G_r = \Delta G_r^I + \Delta G_r^{II} - A_{\Pi}, \quad (\text{IV.27})$$

где ΔG_r^I и ΔG_r^{II} — соответственно энергии первичной и вторичной гидратации.

Уравнение Борна (IV.25), не учитывающее донорно-акцепторного взаимодействия иона с растворителем, дает неточный результат при расчете полной энергии гидратации, но оно вполне пригодно для вычисления энергии вторичной гидратации. Для расчета ΔG_r^{II} в уравнение (IV.25) следует подставить радиус гидратного комплекса, который сложится из радиуса иона и диаметра молекулы воды. Найдя A_{Π} и ΔG_r^I и зная экспериментальные значения ΔG_r^I , можно по уравнению (IV.27) вычислить ΔG_r^{II} . Результаты таких расчетов показаны в табл. 27. Как видно, ΔG_r^I обычно значительно больше ΔG_r^{II} . Рис. 155 показывает, что ΔG_r^I для ионов благородногазового типа пропорциональна ΣI .

Все сказанное выше о сольватации ионов относится к очень разбавленным растворам. При переходе к растворам средних и высоких концентраций картина взаимодействий значительно усложняется. Здесь на взаимодействие ионов в растворителе накладывается их взаимодействие друг с другом. При небольших концентрациях электролита оно проявляется в образовании около ионов *ионных атмосфер* из ионов противоположного знака. В более концентрированных растворах образуются ассоциаты из сольватированных ионов — *ионные пары*, тройники и др. Наконец, в очень концентрированных растворах растворителя не хватает для формирования сольватных оболочек и ионы десольватированы. В связи с этим К. П. Мищенко и А. М. Сухотиным в 1953 г. было введено понятие о *границе полной сольватации* — той концентрации раствора, когда растворителя еще достаточно для образования первых сольватных сфер. Переход через границу полной сольватации ведет к резкому изменению многих свойств растворов.

Разработка количественной теории жидкого состояния в настоящее время является предметом усилий многих исследователей; однако создание такой теории сопряжено с большими трудностями — теоретический анализ затрудняется тем обстоятельством, что в жидкости имеет место сочетание интенсивного взаимодействия частиц с их значительной неупорядоченностью. Это обстоятельство не позволяет, в частности, воспользоваться и простыми моделями, подобными тем, которые сослужили немалую службу в создании теории газообразного и твердого состояний: представлением об идеальном газе как о предельно разреженном состоянии вещества при полной неупорядоченности его частиц, и представлением об идеальном кристалле, в котором сочетаются большая плотность с полной упорядоченностью частиц.

4. Аморфное состояние. Аморфные вещества отличаются от кристаллических *изотропностью*, т. е., подобно жидкости, одинаковыми значениями данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. Аморфная структура, так же как и структура жидкости, характеризуется ближним порядком. Поэтому переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств — вот второй важный признак, отличающий аморфное состояние твердого вещества от кристаллического состояния. Так, в отличие от кристаллического вещества, имеющего *точку плавления* $T_{пл}$, при которой происходит скачкообразное изменение свойств (рис. 156, а), аморфное вещество характеризуется *интервалом размягчения* $T_g \div T_b$ и непрерывным изменением свойств (рис. 156, б). Этот интервал в зависимости от природы вещества может иметь величину порядка десятков и даже сотен градусов. Наличие интервала размягчения, в котором аморфное вещество находится в пластичном состоянии, непосредственно свидетельствует о структурной неэквивалентности его частиц и, как следствие, лишь о постепенном разрушении связей при нагревании. Однако эта неэквивалентность не столь уж велика, о чем косвенно можно судить по тому, что теплота превращения аморфного тела в кристаллическое незначительна.

Мы не случайно сказали именно об этом превращении, так как аморфное тело менее устойчиво, чем кристаллическое. Поэтому любое аморфное тело в принципе должно кристаллизоваться, и этот процесс должен быть экзотермическим. Поэтому и теплота образования аморф-

ного тела всегда меньше теплоты образования кристаллического (из одних и тех же исходных веществ). Так, теплоты образования аморфной и кристаллической модификаций B_2O_3 из простых веществ равны соответственно $-299,7$ и $-304,2$ ккал/моль. Этот пример подтверждает и незначительность различия в структуре кристаллов и аморфных веществ, а соизмеримость теплоты перехода (в данном примере она равна $4,5$ ккал/моль) с теплотами плавления подтверждает сходство аморфного состояния с жидким.

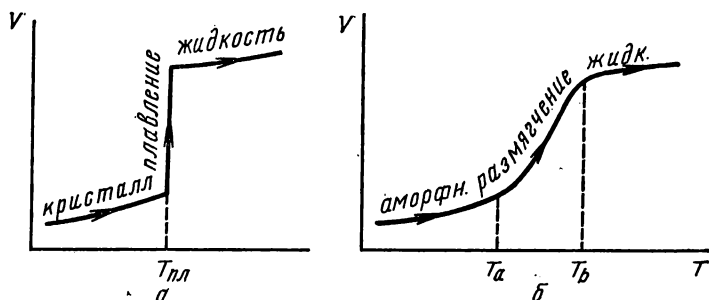


Рис. 156. Изменение объема при нагревании кристаллических (а) и аморфных (б) веществ

Часто аморфные и кристаллические формы — это различные состояния одного и того же вещества. Так, существуют аморфные формы ряда простых веществ (серы, селена и др.), оксидов (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 и др.). Однако многие аморфные вещества, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удастся.

На практике кристаллизация аморфных веществ наблюдается очень редко — структурные изменения заторможены большой вязкостью твердых тел. Поэтому если не прибегать к специальным средствам, например к длительному высокотемпературному воздействию, то переход в кристаллическое состояние протекает с исчезающе малой скоростью. В подобных случаях можно считать, что вещество в аморфном состоянии практически является вполне устойчивым.

Уподобляя аморфное тело жидкости и рассматривая его как переохлажденную жидкость, «оцепеневшую» из-за очень большой вязкости, следует помнить, что в отличие от жидкостей в аморфном веществе обмен местами между соседними частицами практически не происходит. Большая вязкость расплавов затрудняет движение и переориентировку молекул, что препятствует образованию зародышей твердой фазы. Поэтому при быстром охлаждении жидкостей (расплавов) они затвердевают не в кристаллическом, а в аморфном состоянии.

Так как типичными аморфными телами являются силикатные стекла, то часто аморфное состояние называют *стеклообразным*, понимая под стеклом аморфно (т. е. без кристаллизации) застывший расплав. Огромная вязкость стекол сохраняет их тысячелетиями без видимых признаков кристаллизации.

Аморфными веществами являются и *полимеры*; они отличаются от обычных аморфных тел тем, что образуются из соответствующих жидкостей (мономеров) не в результате понижения температуры, а в результате химического соединения молекул. Второе отличие заключается в том, что при переходе из аморфного состояния в кристаллическое кристаллизация охватывает лишь некоторые участки, так как достижению высокой степени упорядоченности мешают большие размеры молекул — крупным и взаимно переплетенным молекулам трудно симметрично расположиться в пространстве.

Чем симметричнее сами частицы, чем симметричнее они расположены и чем меньше связь между ними в жидком состоянии, тем больше оснований предполагать, что охлаждение жидкости приведет к ее кристаллизации. Действительно, расплавленные металлы, расположение атомов которых близко к плотной упаковке, легко кристаллизуются, а расплавленные силикаты часто переходят в стеклообразное состояние. Органические соединения, содержащие гидроксильные группы (например, глицерин), в отличие от углеводов, затвердевая, обычно не кристаллизуются — сказывается влияние водородных связей.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Определение отношения e/m для электрона. Рассмотрим пучок электронов, проходящий между пластинами конденсатора (рис. 157). В конденсаторе на электрон действует сила электрического поля

$$f_{эл} = eE = eV/d, \quad (1.1)$$

где e — заряд электрона, E — напряженность поля в конденсаторе, V — на-

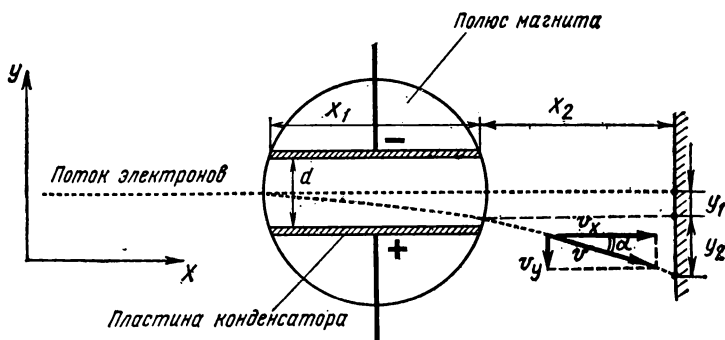


Рис. 157. К выводу соотношения, определяющего e/m для электрона

пряжение на пластинах, d — расстояние между пластинами. Эта сила сообщает электрону ускорение a в направлении оси y :

$$f_{эл} = m_e a, \quad (1.2)$$

здесь m_e — масса электрона. Из уравнений (1.1) и (1.2) имеем

$$a = (e/m_e) (V/d). \quad (1.3)$$

За время t , которое электрон находится между пластинами конденсатора, он проходит расстояние y_1 , определяемое соотношением

$$y_1 = (1/2) at^2; \quad (1.4)$$

при этом

$$t = x_1/v_x, \quad (1.5)$$

где x_1 — длина пластины, v_x — компонента скорости электрона по оси x ; v_x равна скорости электрона в отсутствие поля v_0 , так как в направлении x поле не действует. Учитывая (1.3) — (1.5), получаем

$$y_1 = (1/2) (e/m_e) (V/d) \left(x_1^2 / v_x^2 \right). \quad (1.6)$$

Отрезок y_2 найдем из соотношений, понятных по рис. 157:

$$y_2 = x_2 \operatorname{tg} \alpha, \quad \operatorname{tg} \alpha = v_x/v_y$$

и формулы $v_y = at$; отсюда с учетом (I.3) — (I.5) получаем

$$y_2 = (e/m_e) (V/d) (x_1 x_2/v_x^2). \quad (1.7)$$

Складывая (I.6) и (I.7), находим выражение для расстояния между пятнами от луча на экране в отсутствие и при действии поля:

$$y = y_1 + y_2 = (e/m_e) (V/d) (x_1/v_x^2) [(1/2) x_1 + x_2]. \quad (1.8)$$

Однако в соотношение (I.8) входит скорость электрона $v_x = v_0$, которая пока неизвестна. Она может быть определена по отклонению электрона в магнитном поле. Удобно применить такое магнитное поле, чтобы оно компенсировало отклонение электронов в электрическом поле и направление электронного луча осталось бы неизменным, тогда

$$f_{эл} = f_{магн}, \quad (1.9)$$

где $f_{магн}$ — сила, действующая на электрон со стороны магнитного поля. Движущемуся электрону соответствует электрический ток i , равный ev . Отсюда согласно электродинамике магнитное поле будет действовать на электрон, движущийся перпендикулярно полю, с силой

$$f_{магн} = iH = ev_0H, \quad (1.10)$$

где H — напряженность магнитного поля. Учитывая (1.10), (1.9) и (1.1), можно записать

$$ev_0H = (eV/d) \quad \text{или} \quad v_0 = V/dH.$$

Таким образом в уравнении (I.8) остается лишь одно неизвестное e/m_e , которое может быть определено.

2. Характеристики волнового движения. Интерференция и дифракция волн. Волновой процесс характеризуется параметрами: длиной волны λ , ее амплитудой a (рис. 158) и скоростью распространения u . Одномерную волну описывает уравнение $y = a \sin (2\pi/\lambda)x$. Значение y , определяющее отклонение колеблющейся величины от нуля, называют *смещением*, $2\pi x/\lambda$ — *фазой* колебания.

Поскольку за единицу времени волна проходит расстояние, равное u , число волн, которое укладывается в отрезке u , равно u/λ ; последняя величина есть число колебаний в единицу времени, она называется *частотой* и обозначается буквой ν ; таким образом $\nu = u/\lambda$. Так как частоты электромагнитных колебаний для видимого и ультрафиолетового излучения очень велики, то во многих случаях удобно пользоваться *волновым числом* $\bar{\nu}$; $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Как видно, ν отличается от $\bar{\nu}$ на постоянный множитель u . Волновое число показывает, сколько длин волн укладывается в 1 см.

Длины волн, соответствующие различным видам электромагнитного излучения, показаны на рис. 159, там же приведены энергии квантов (в расчете на 1 моль), отвечающие различным длинам волн.

Явление *интерференции* состоит в том, что одно волновое движение усиливает или ослабляет другое. Усиление наблюдается тогда, когда волны идут в *одинаковой фазе*, т.е. когда гребни и впадины обеих волн совпадают. Наоборот, когда гребень одной волны совпадает с впадиной

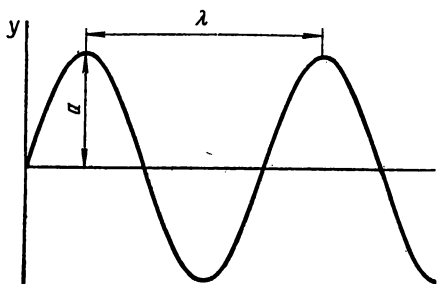


Рис. 158. Параметры волны

другой волны (волны находятся в *антифазе*), происходит погашение волн. Дифракцией называют явления, происходящие при огибании волнами препятствий; эти явления обусловлены разделением волны на несколько групп волн, интерферирующих друг с другом. Таким препятствием может быть *дифракционная решетка* (рис. 160), имеющая большое число просветов, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, соизмеримом с длиной волны.

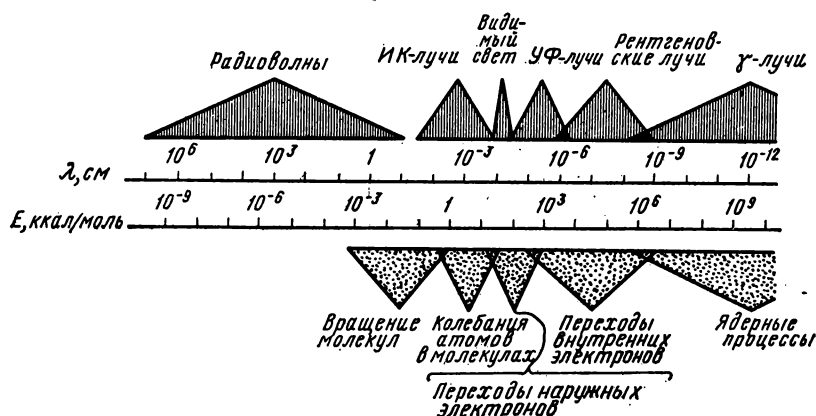


Рис. 159. Длины волн и энергии различных видов электромагнитного излучения

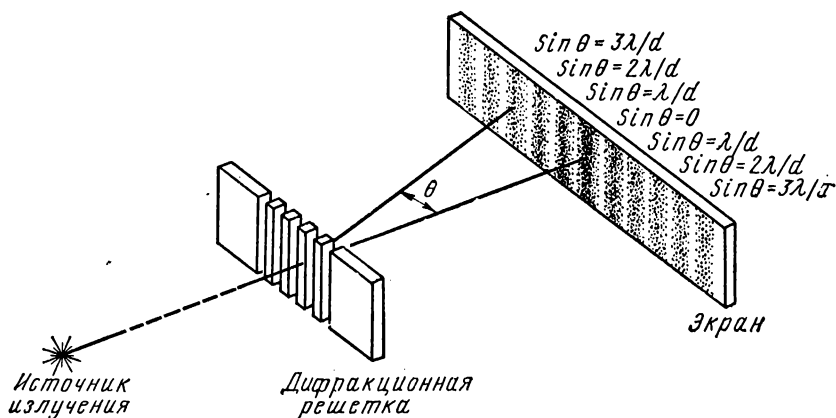


Рис. 160. Схематическое изображение возникновения дифракционной картины при прохождении излучения через дифракционную решетку

Поскольку волна не может пройти как целое через решетку, каждый просвет становится самостоятельным источником волн, которые распространяются во всех направлениях, интерферируя друг с другом. Как видно из рис. 161, из простых геометрических соображений следует, что волны идут в одинаковой фазе в направлениях, определяемых соотношением $\sin \theta = n\lambda/d$, где $n = 1, 2, 3, \dots$; θ — угол между данным направлением и линией, перпендикулярной решетке; λ — длина волны; d — расстояние между просветами решетки. В этих направлениях происходит усиление волн. Наоборот, в направлениях, задаваемых анало-

гичными соотношениями, содержащими полуцелые значения n ($n = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$), волны идут в антифазе, в результате происходит их взаимное погашение.

На экране, поставленном перед дифракционной решеткой, наблюдается *дифракционная картина* — периодическое изменение освещенности вдоль экрана (это схематически показано на рис. 160). По дифракционной картине (измерив углы θ и зная расстояние между просветами решетки) легко определить длину волны λ .

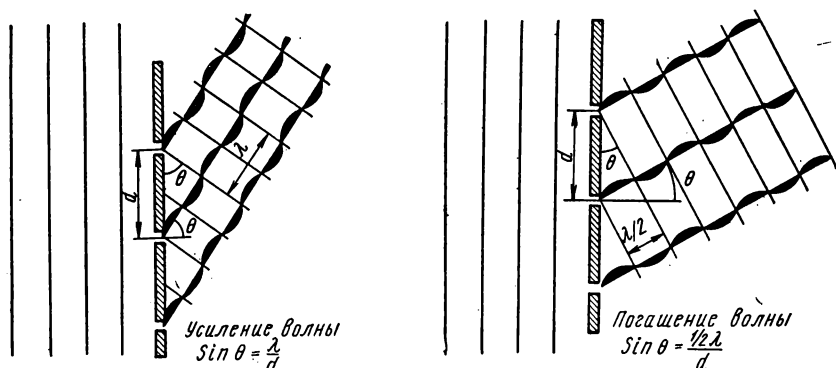


Рис. 161. Интерференция волн при прохождении через дифракционную решетку

Дифракционную картину можно наблюдать не только при прохождении волны через решетку, но и при отражении от нее.

Дифракционные решетки для видимого света ($\lambda = 4000\text{—}7000 \text{ \AA}$) изготовляют нанесением на стеклянную пластинку при помощи алмазного острья большого числа параллельных штрихов, лежащих очень близко друг к другу; на 1 мм длины такой пластинки приходится 1000 и более штрихов. Естественными дифракционными решетками для рентгеновских лучей служат кристаллы. Частицы в кристаллах расположены в строго определенной последовательности и расстояния между слоями атомов имеют тот же порядок величины, что и длины рентгеновских лучей.

3. Построение уравнения Шредингера. Уравнение одномерной волны имеет вид (см. приложение 2)

$$\psi = a \sin(2\pi/\lambda) x. \quad (3.1)$$

Здесь смещение обозначено буквой ψ . Дважды дифференцируя (3.1) по x , имеем

$$d^2\psi/dx^2 = -(4\pi^2/\lambda^2) \sin(2\pi/\lambda) x$$

или

$$(d^2\psi/dx^2) + (4\pi^2/\lambda^2) \psi = 0. \quad (3.2)$$

При переходе к уравнению для трехмерной волны в (3.2) добавляются производные ψ по координатам y и z :

$$(\partial^2\psi/\partial x^2) + (\partial^2\psi/\partial y^2) + (\partial^2\psi/\partial z^2) + (4\pi^2/\lambda^2) \psi = 0. \quad (3.3)$$

Выражая λ^2 согласно уравнению де Бройля (см. стр. 25): $\lambda^2 = h^2/p^2$, где p — импульс частицы, и принимая во внимание, что

$$p^2 = T2m = (E - U)2m,$$

где m , T , U и E — соответственно масса, кинетическая, потенциальная и полная энергия, получаем из (3.3) уравнение Шредингера:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (3.4)$$

или

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi. \quad (3.5)$$

4. Поляризация света. Свет представляет собой поперечные электромагнитные колебания. Это означает, что электрическое и магнитное поле совершает колебания перпендикулярно направлению распространения волны. Эти колебания могут происходить в различных плоскостях, проходящих через линию светового луча (рис. 162).

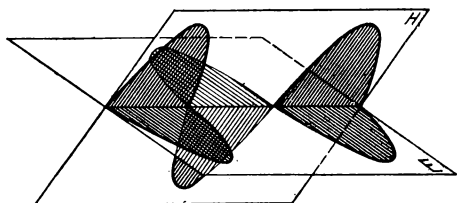


Рис. 162. Колебания электрического и магнитного полей в электромагнитной волне

Свет, испускаемый различными источниками (солнце, свеча, электрическая лампа и т. д.), не поляризован, т. е. колебания происходят во всех возможных плоскостях.

Свет называют поляризованным, если колебания поля происходят в одной плоскости; плоскость колебаний магнитно-

го поля считают плоскостью поляризации.

Поляризованный свет может быть получен различными способами. В одном из широко применяемых методов используют оптические свойства кристаллов.

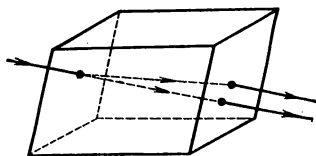


Рис. 163. Прохождение луча света через кристалл исландского шпата

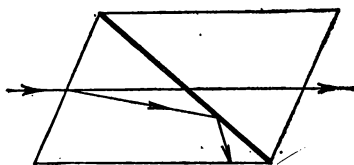


Рис. 164. Призма Николя

При прохождении света через кристалл в направлении, не совпадающем с оптической осью кристалла, происходит разделение светового луча на два поляризованных луча, идущих под определенным углом друг к другу (рис. 163)*. Это связано с тем, что для колебаний, происходящих в различных плоскостях, показатели преломления в кристалле неодинаковы. Очень сильно это явление выражено для кристаллов минерала кальцита (CaCO_3), для которого угол между лучами составляет $6,5^\circ$. Крупные, прозрачные кристаллы этого минерала, называемые исландским шпатом, используются для получения поляризованного света.

* Данное явление не наблюдается для кристаллов, принадлежащих в кубической сингонии.

Для получения поляризованного света нужно отделить один из лучей, идущих в кристалле, от другого; часто для этой цели используют оптическую систему, называемую *призмой Николя*.

Призма Николя (рис. 164) представляет кристалл исландского шпата, распиленный по диагонали и склеенный веществом, показатель преломления которого больше, чем у исландского шпата. В такой призме один из лучей испытывает полное внутреннее отражение и уходит на боковую грань, которая окрашена поглощающей свет черной краской; второй луч, падающий на границу раздела под иным углом, проходит через призму. Таким образом, пропуская свет через призму Николя, мы получаем поляризованный луч. Если на пути такого луча поставить вторую призму Николя, повернутую вокруг оси на 90° , то поляризованный свет через нее не пройдет. Таким образом, при помощи второй призмы Николя — *анализатора* — можно определить направление плоскости поляризации света. При исследовании оптически активных веществ изучаемое вещество помещают между двумя призмами Николя и определяют угол, на который поворачивается плоскость поляризации света.

5. Вывод соотношения, описывающего дифракцию электронов на молекулах. Для получения соотношения, выражающего интенсивность потока электронов, рассеянных под некоторым углом θ к первоначальному направлению электронного пучка, рассмотрим дифракцию электронов на двухатомной молекуле, состоящей из атомов А и В. При этом расстояние между ядрами данных атомов равно r .

Поскольку в явлении дифракции электронов проявляются их волновые свойства, поток электронов в данном случае можно рассматривать как луч с длиной волны λ . Марк и Вирль (Германия), впервые применившие дифракцию электронов для излучения молекул, воспользовались без каких-либо изменений теорией рассеяния рентгеновских лучей, разработанной до этого Дебаем.

Пусть плоская волна падает на молекулу АВ (рис. 165). При встрече волн с атомами происходит ее рассеяние во всевозможных направлениях, и рассеянные от атомов волны интерферируют друг с другом. Рассмотрим интерференцию рассеянных волн в направлении, составляющем некоторый угол θ к первоначальному направлению луча ОА.

Как и в примере с дифракционной решеткой (см. приложение 2), усиление или погашение волн зависит от разности фаз ρ , которая связана с разностью хода лучей δ соотношением $\rho = 2\pi\delta/\lambda$. Как видно из рис. 165, $\delta = AM - AN$, где AM и AN — проекции отрезка AB , равного r , на направления падающего и рассеянного лучей.

Если на рассматриваемых направлениях отложить отрезки AE и AS , равные по величине r , и провести через точки S и E прямую, то она образует с линией AB угол φ . С помощью этого вспомогательного построения можно выразить δ через r и углы θ и φ . Действительно, разность проекций AB на направления OA и AP можно заменить разностью проекций отрезков, равных AB , отложенных на этих направлениях, на направление AB . Тогда величина δ равна разности проекций AE и AS на AB . Но разность проекций двух сторон треугольника на какое-либо направление равна проекции третьей стороны на то же направление, таким образом δ будет равна проекции ES на AB , т.е. $ES \cos \varphi$. Очевидно, что $ES = 2r \sin (\theta/2)$, откуда $\delta = 2r \sin (\theta/2) \cos \varphi$.

Таким образом, разность фаз волн, идущих в направлении AP , выразится соотношением $\rho = (4\pi r/\lambda) \sin (\theta/2) \cos \varphi$ или

$$\rho = sr \cos \varphi, \quad (5.2)$$

где

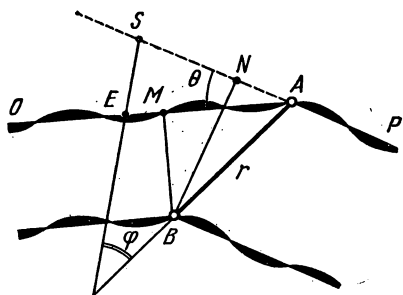


Рис. 165. Рассеяние волн молекулой

$$s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2). \quad (5.3)$$

Амплитуды ψ_A и ψ_B рассеянных атомами А и В волн зависят от интенсивности взаимодействия падающей волны с атомами; в данном случае, когда мы рассматриваем дифракцию быстрых электронов, амплитуды можно считать пропорциональными зарядам ядер Z . Интенсивность потока электронов пропорциональна квадрату амплитуды результирующей волны (мы рассматриваем волны де Бройля, а электронная плотность определяется величиной ψ^2).

При интерференции волн происходит векторное сложение их амплитуд (рис. 166). Угол ρ между направлениями векторов равен разности фаз.

Как следует из рис. 166, квадрат амплитуды волны, возникающей в результате интерференции, выразится соотношением

$$\psi_{\text{рез}}^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A \psi_B \cos \rho. \quad (5.4)$$

Учитывая, что интенсивность потока электронов I пропорциональна ψ^2 , а $\psi_A \sim Z_A$ и $\psi_B \sim Z_B$ (\sim — знак пропорциональности), можно записать:

$$I \sim Z_A^2 + Z_B^2 + 2Z_A Z_B \cos \rho. \quad (5.5)$$

Чтобы сделать менее громоздкими последующие выкладки, мы будем рассматривать только ту часть общей интенсивности потока электронов, которая зависит от ρ ; для нее можно написать $I \sim Z_A Z_B \cos \rho$.

Необходимо, однако, учесть, что вычисленная нами разность фаз ρ зависит от ориентации молекулы по отношению к потоку электронов. Расположение молекул в газе может быть каким угодно, поэтому для нахождения реальной интенсивности потока электронов нужно вычислить среднее значение $\cos \rho$ для всевозможных положений молекул.

Положение молекулы относительно падающей волны при фиксированном значении угла θ может быть задано углом φ . Поэтому нужно вычислить среднее значение $\cos \rho$ для всех возможных значений φ от 0 до π . Оно определится соотношением

$$\overline{\cos \rho} = \left(\int \cos \rho d\rho \right) / \left(\int d\rho \right), \quad (5.6)$$

интегрируя в пределах, отвечающих изменению φ от 0 до π ; получаем

$$\overline{\cos \rho} = (\sin sr) / sr, \quad (5.7)$$

и выражение для интенсивности рассеянных электронов приобретает вид

$$I \sim Z_A Z_B (\sin sr) / sr. \quad (5.8)$$

Для многоатомной молекулы, состоящей из атомов двух видов l и m , нужно провести описанную выше процедуру для каждой пары атомов и результаты сложить; это можно выразить записью

$$I \sim \sum_l^n \sum_m^n Z_l Z_m \frac{\sin sr}{sr}. \quad (5.9)$$

Здесь суммирование производится для всех расстояний между атомами, в том числе и для $r = 0$, когда соседом рассматриваемого атома считается он сам; в последнем случае $(\sin sr / sr) = 1$. Отсюда при суммировании появляются члены Z_l^2 и Z_m^2 , которые мы временно опустили при получении выражения (5.8).

Изложенная теория рассматривает только *когерентное* (упругое) рассеяние электронов молекулами, при котором молекулы не переходят в возбужденное состояние. Однако при бомбардировке молекул быстрыми электронами происходит также и *некогерентное* (неупругое) рассеяние электронов, при котором последние отдают часть своей энергии молекулам, переводя их в возбужденное состояние. При этом изменяется длина дебройлевской волны λ падающих на моле-

кулы электронов. Некогерентное рассеяние дает сплошной, без максимумов, фон, который быстро ослабевает с ростом параметра s . Реальная кривая изменения интенсивности рассеянных электронов определяется суммой когерентного и некогерентного рассеяний. На рис. 167 такое суммирование показано для рассеяния электронов молекулами Bg_2 .

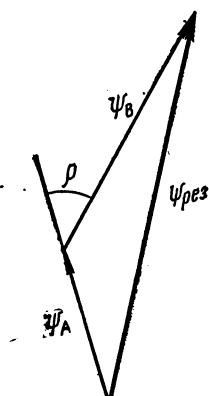


Рис. 166. Векторное сложение амплитуд

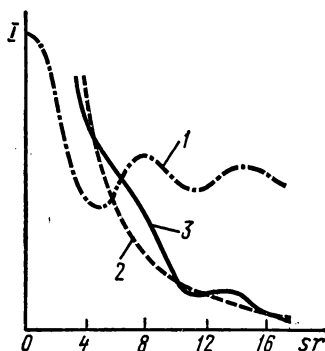


Рис. 167. Распределение интенсивности потока электронов, рассеянных молекулами Bg_2 :

1 — когерентное рассеяние; 2 — некогерентное рассеяние; 3 — суммарная кривая (несколько сдвинута вниз, чтобы показать сходство с кривой 2)

При визуальной расшифровке электронограмм некогерентное рассеяние можно не учитывать — человеческий глаз хорошо чувствует нарушения плавного спада интенсивности почернения фотопластинки и легко замечает максимумы и минимумы, соответствующие кривой когерентного рассеяния.

6. Момент инерции. Представим себе, что материальная точка вращается вокруг некоторой оси (рис. 168). Скорость движения тела есть производная пути по времени:

$$v = ds/dt. \quad (6.1)$$

В случае вращательного движения элемент пути ds может быть выражен как произведение радиуса r окружности, по которой движется материальная точка, на величину угла $d\varphi$, соответствующего перемещению ds :

$$ds = r d\varphi; \quad (6.2)$$

тогда вместо (6.1) можно записать

$$v = r(d\varphi/dt) \quad (6.3)$$

Величина $d\varphi/dt$, обозначаемая буквой ω , называется *угловой скоростью*. Таким образом,

$$v = r\omega. \quad (6.4)$$

Кинетическая энергия тела определяется выражением $E_k = (mv^2/2)$. Учитывая (6.4), имеем

$$E_k = (mr^2 \omega^2/2) = (I\omega^2/2). \quad (6.5)$$

Величина $I = mr^2$ называется *моментом инерции*. Уравнение (6.5) относится к материальной точке. Момент инерции тела представляет сумму моментов материальных точек, составляющих данное тело:

$$I = \sum m_i r_i^2. \quad (6.6)$$

Найдем соотношение между энергией вращательного движения $E_{\text{вр}} = (mv^2/2)$, моментом импульса $M = mvr$ и моментом инерции $I = mr^2$. Поскольку $M^2 = m^2 v^2 r^2$, то очевидно, что $E_{\text{вр}} = M^2/2mr^2$. Таким образом,

$$E_{\text{вр}} = M^2/2I. \quad (6.7)$$

Найдем выражение для момента инерции двухатомной молекулы, состоящей из атомов А и В, ядра которых находятся на расстоянии r друг от друга (рис. 169).

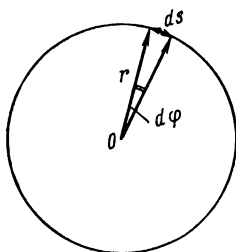


Рис. 168. К уравнению (6.2)

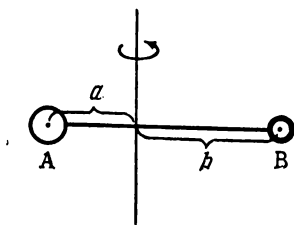


Рис. 169. Вращение двухатомной молекулы

Свободное вращение молекулы будет совершаться вокруг оси, проходящей через центр масс перпендикулярно линии, соединяющей ядра атомов. Пусть расстояния ядер от оси вращения будут a и b (рис. 169). При вращении должно выполняться соотношение

$$m_A a = m_B b, \quad (6.8)$$

где m_A и m_B — массы атомов А и В; с другой стороны,

$$a + b = r. \quad (6.9)$$

Решая систему уравнений (6.8) и (6.9), находим выражения для a и b :

$$a = rm_B / (m_A + m_B); \quad b = rm_A / (m_A + m_B). \quad (6.10)$$

Согласно (6.6) момент инерции молекулы АВ будет равен $I = m_A a^2 + m_B b^2$. Подставляя выражения для a и b , получаем

$$I = [m_A m_B / (m_A + m_B)] r^2. \quad (6.11)$$

Величина m_{AB}^* , определяемая соотношением

$$m_{\text{AB}}^* = m_A m_B / (m_A + m_B), \quad (6.12)$$

называется *приведенной массой*. Таким образом,

$$I = m_{\text{AB}}^* r^2. \quad (6.13)$$

7. Выражения для волновых функций гибридных орбиталей.

sp-гибридизация

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{p_x}); \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{p_x}).$$

sp²-гибридизация

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \sqrt{2} \psi_{p_x}); \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\psi_s - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_{p_x} + \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_{p_y} \right);$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\psi_s - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_{p_x} - \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_{p_y} \right).$$

sp³-гибридизация

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}); \quad \psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z});$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}); \quad \psi_4 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}).$$

8. Спин электрона и магнитные свойства вещества. Если магнит, на концах которого находятся «магнитные заряды», равные q , поместить в магнитное поле, то на него будет действовать пара сил, стремящаяся расположить магнит вдоль силовых линий магнитного поля (рис. 170). Момент сил, поворачивающих магнит, равен

$$M = q l H \sin \varphi, \quad (8.1)$$

где l — длина магнита; H — напряженность магнитного поля; φ — угол, образуемый магнитом с силовыми линиями поля. Произведение $ql = \mu_{\text{магн}}$ называют *магнитным моментом*.

Как известно из элементарного курса физики, на контур, по которому идет ток, в магнитном поле также действует пара сил, стремящаяся расположить его перпендикулярно полю. Поэтому контур с током обладает магнитным моментом; можно показать, что в данном случае

$$\mu_{\text{магн}} = iS, \quad (8.2)$$

где i — сила тока, а S — площадь контура (рис. 171). При этом магнитный момент, который является вектором, направлен перпендикулярно плоскости контура.

Движение заряженной частицы по замкнутой траектории аналогично протеканию тока по контуру; оно также обуславливает появление магнитного момента. Если рассматривать, как это делается в теории Бора, движение электрона по орбите, то с помощью уравнения (8.2) можно вычислить *орбитальный магнитный момент* электрона. Для первой боровской орбиты величина магнитного момента электрона получается равной

$$\mu_{\text{магн}}^0 = (1/2) (e\hbar/m_e c), \quad (8.3)$$

где e — заряд электрона; \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π ; m_e — масса электрона; c — скорость света. Величина $\mu_{\text{магн}}^0$ характеризует значение проекции орбитального магнитного момента электрона; она составляет $0,927 \cdot 10^{-20}$ эрг/гаусс и называется *магнетонам Бора*.

Проекция орбитального магнитного момента электрона на направление магнитного поля равна произведению магнетона Бора на магнитное квантовое число m_l .

Электрон обладает *собственным магнитным моментом*, обусловленным его спином. Величина проекции его собственного магнитного момента равна одному магнетону Бора; в зависимости от расположения спина в пространстве она может иметь положительный или отрицательный знак; эта проекция не может быть равной нулю.

Магнитные моменты электронов в молекулах складываются как векторы. Когда все электроны в молекуле являются спаренными, ее результирующий магнитный момент равен нулю.

Наличие или отсутствие у молекул результирующего магнитного момента легко может быть определено по взаимодействию вещества с неоднородным магнитным полем. Если молекулы вещества обладают магнитным моментом, то вещество является *парамагнитным*, оно втягивается в магнитное поле; при отсутствии у молекул магнитного момента вещество *диамагнитно*, оно выталкивается из магнитного поля. По силе взаимодействия вещества с магнитным полем может быть определен результирующий магнитный момент молекул.

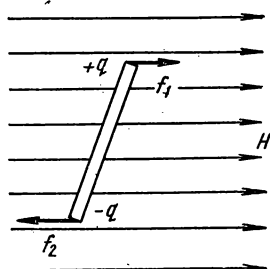


Рис. 170. Взаимодействие магнита с полем

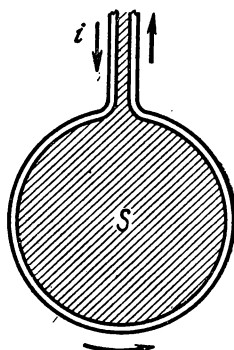
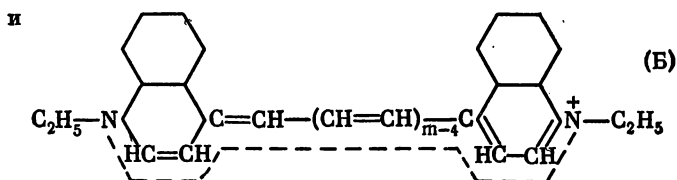
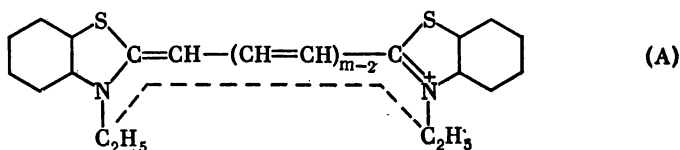


Рис. 171. Контур с током

Кислород — парамагнитное вещество. Приблизив полюс магнита к струе жидкого кислорода, легко заметить, что кислород притягивается к магниту. Измерениями было установлено, что в молекуле O_2 есть два неспаренных электрона.

9. Расчет спектров поглощения полиметиновых красителей. Как указывалось на стр. 176, в цепи углеродных атомов, содержащей сопряженные двойные связи, которую можно обозначить $-(CH=CH)_m-$ π -электроны, не локализованы; они могут перемещаться вдоль цепи. Условия движения электрона в такой полиметиновой цепи (радикал $-CH$ называют метином) довольно близко соответствуют модели одномерного потенциального ящика (см. стр. 29—33). При помощи этой модели могут быть довольно точно рассчитаны спектры поглощения ряда соединений, выражаемых общими формулами



Путь, по которому могут двигаться электроны, указан пунктиром,

Поскольку все энергетические уровни, для которых $n \leq m$, заполнены, при сообщении молекуле энергии будет происходить переход электрона, находящегося на уровне, где $n = m$, на следующий уровень, для которого $n = m + 1$. Молекула будет поглощать кванты, соответствующие энергии данного перехода, $E = E_{m+1} - E_m$. Длина волны излучения λ , отвечающая этой энергии, может быть подсчитана с помощью соотношений $E = h\nu$; $\nu = (c/\lambda)$. Размер потенциального «ящика» a равен длине цепи атомов, вдоль которой может двигаться электрон. Если считать, что расстояние между атомами углерода в полиметиновой цепи равно $1,40 \text{ \AA}$ и что концы «ящика» находятся на расстоянии одной длины связи за атомами азота, то расчет дает результаты, приведенные в табл. 28. Как видно, вычисленные значения λ довольно близки к наблюдаемым максимумам поглощения для соединений указанных типов.

m	Длина волны максимума поглощения; экспериментальные данные, Å		Длина волны, рассчитанная из модели потенциального ящика
	соединения (А)	соединения (Б)	
2	4250	—	3280
3	5600	—	4540
4	6500	5900	5800
5	7600	7100	7060
6	8700	8200	8330
7	9900	9300	9600

$$\left. \begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= 0, \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= 0, \\ . &. \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n &= 0, \end{aligned} \right\}$$

Имеются также системы, для которых кроме тривиального, возможно и другое решение. Условием его существования является равенство нулю *детерминанта*, составленного из коэффициентов при неизвестных системы. Это выражается записью

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = 0.$$

Познакомимся с понятием детерминанта. Пусть имеется таблица, составленная из каких-либо величин, например

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & n \end{pmatrix}$$

Таблица, составленная из каких-либо величин, расположенных в виде рядов и столбцов, называется *матрицей*. Образующие матрицу величины называются ее *элементами*. Если число строк равно числу столбцов, то матрица будет *квадратной*.

Детерминант (определитель)— это величина, вычисляемая из значений элементов квадратной матрицы по определенному правилу. Детерминант обозначают, ставя по обеим сторонам соответствующей матрицы две вертикальные черты.

Если матрица состоит из четырех элементов, то детерминант определяется разностью произведений элементов, стоящих по диагоналям, например,

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc.$$

Прежде чем рассмотреть вычисление более сложных детерминантов, введем понятие о *миноре*. Минором называют детерминант, получаемый из данного путем вычеркивания строки и столбца, в которых стоит какой-либо выбранный элемент.

Теперь можно сформулировать правило вычисления любого детерминанта. Для нахождения значения детерминанта следует умножить каждый элемент первой строки на соответствующий ему минор и полученные произведения алгебраически сложить, взяв их со знаком плюс, если элемент нечетный (первый, третий и т. д.), и со знаком минус, если он четный. Значения миноров, если это необходимо, можно вычислить с помощью того же правила. Таким образом любой детерминант в конечном итоге выражается алгебраической суммой произведений его элементов. В качестве примера можно привести вычисление детерминанта, используемого при рассмотрении молекулы бугадиена методом Хюккеля:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} =$$

$$= x^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = x^2(x^2 - 1) - xx - x^2 + 1 =$$

$$= x^4 - x^2 - x^2 - x^2 + 1 = x^4 - 3x^2 + 1.$$

11. Значения использованных единиц измерения и физических констант в системе СИ

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг.}$$

$$1 \text{ ккал} = 4,184 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

$$1 \text{ Эрг} = 10^{-7} \text{ Дж.}$$

$$\text{Заряд электрона } e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

$$\text{Скорость света } c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$$

$$\text{Постоянная Планка } h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с.}$$

$$\text{Магнетон Бора } \mu_{\text{магн}}^0 = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ а} \cdot \text{м}^2.$$

ЛИТЕРАТУРА

- Р а б и н о в и ч Е., Т и л о Э. Периодическая система элементов. История и теория. М.—Л., Гостеоретиздат, 1933.
- Э й к е н А. Курс химической физики, вып. III. ОНТИ, 1933.
- Х о д а к о в Ю. В. Элементы электростатической химии. ОНТИ, 1934.
- В а н А р к е л ь. Химическая связь с электростатической точки зрения. Л., ОНТИ, 1934.
- Г а с с е л ь О. Кристаллохимия. Л., ОНТИ, 1936.
- С т ю а р т Г. Структура молекул. ОНТИ, 1937.
- С ы р к и н Я. К., Д ы т к и н а М. Е. Химическая связь и строение молекул. М.—Л., Госхимиздат, 1946.
- П а у л и н г Л. Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
- Ф е р м и Э. Молекулы и кристаллы. ИЛ, 1947.
- Б е л о в Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Г а й т л е р В. Элементарная квантовая механика. ИЛ, 1948.
- У э л л с А. Строение неорганических веществ (структурная неорганическая химия). ИЛ, 1948.
- Г е р ц б е р г Г. Атомные спектры и строение атомов. ИЛ, 1948.
- Э в а н с Р. Введение в кристаллохимию. М.—Л., 1948.
- Э й р и н г Г., У о л т е р Д., К и м б а л л Д. Квантовая химия. ИЛ, 1948.
- Р а й с О. К. Электронное строение и химическая связь. ИЛ, 1949.
- Г е р ц б е р г Г. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, 1949.
- Г л е с с т о н С. Теоретическая химия. ИЛ, 1950.
- О р м о н т Б. Ф. Структура неорганических веществ. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950.
- В е с е л о в М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. М., Гостехтеоретиздат, 1955.
- В о л ь к е н ш т е й н М. В. Строение и физические свойства молекул. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- К о т р е л л Т. Прочность химической связи. ИЛ, 1956.
- Д а н и л о в В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев, Изд-во АН УССР, 1956.
- К о н д р а г е в В. Н. Структура атомов и молекул. М., Физматгиз, 1959.
- К о з м а н У. Введение в квантовую химию. ИЛ, 1960.
- С к р ы ш е в с к и й А. Ф. Дифракция рентгеновских лучей, электронов и нейтронов в газах и строение молекул. Изд-во Киевского ун-та, 1961.
- Д р у т м а н З. С. Строение молекул. Изд-во Львовского ун-та, 1962.
- Б а ц а н о в Г. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
- Б е р с у к е р И. Б., А б л о в А. В. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, Изд-во «Штиинца» АН Молдавской ССР, 1962.
- Д а в т я н О. К. Квантовая химия. М., «Высшая школа», 1962.
- Ф р и ш Г. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л., Изд-во физ.-мат. лит., 1963.

- Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. ИЛ, 1963.
- Пиментел Дж., Мак Клеллан О. Водородная связь М., «Мир», 1964.
- Терентьев А. П., Потапов В. М. Основы стереохимии. М.—Л., «Химия», 1964.
- Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М., «Мир», 1965.
- Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965.
- Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. М., «Мир», 1965.
- Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965.
- Боринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. М., «Наука», 1966.
- Спайс Дж. Химическая связь и строение. М., «Мир», 1966.
- Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М., «Мир», 1968.
- Грей Г. Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967.
- Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М., «Мир», 1967.
- Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М., «Мир», 1968.
- Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул М., «Мир», 1969.
- Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд-во АН Венгрии, 1969.
- Уэрт И., Томсон Р. Физика твердого тела. М., «Мир», 1969.
- Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. М., Атомиздат, 1969.
- Орчин М., Джаффе Д. Разрыхляющие орбитали. М., «Мир», 1969.
- Астахов К. В. Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М., «Знание», 1969.
- Семишин В. И. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. М., «Химия», 1969.
- Шукарев С. А. Неорганическая химия. Т. 1, 2 М., «Высшая школа», 1970, 1974.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., «Наука», 1971.
- Богданов Р. В. От молекулы к кристаллу. Л., «Химия», 1972.
- Овчинников К. В., Семенов И. Н., Богданов Р. В. От атома к молекуле. Л., «Химия», 1973.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Высшая школа», 1973.
- Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М., «Мир», 1973.
- Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1973.
- Татевский В. М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М., «Химия», 1973.
- Хабердитц В. Строение материи и химическая связь. М., «Мир», 1974.
- Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., «Наука», 1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ I.	
СТРОЕНИЕ АТОМА	
Введение	5
1. Атомы (5). 2. Число Авогадро (6). 3. Массы и размеры атомов (9). 4. Составные части атома — электроны и ядро (10).	
Глава первая. Атомные спектры	12
1. Принцип действия спектрографа; виды спектров (12). 2. Спектр водорода (13). 3. Спектры других элементов (14). 4. Представление о световых квантах (15). 5. История развития представлений о строении атома (17)	
Глава вторая. Волновые свойства материальных частиц	20
1. Двойственная природа света (20). 2. Закон взаимосвязи массы и энергии (21). 3. Эффект Комптона (22). 4. Волны де Бройля (24). 5. Квантовая механика; уравнение Шредингера (26).	
Глава третья. Квантовомеханическое объяснение строения атомов	29
1. Решение уравнения Шредингера для одномерного потенциального ящика (29). 2. Трехмерный потенциальный ящик (33). 3. Одномерный жесткий ротатор (36). 4. Квантовомеханическое объяснение строения атома водорода (37). 5. Квантовые числа электронов в атомах (42). 6. Многоэлектронные атомы (46). 7. Происхождение спектров (48). 8. Энергетические характеристики атомов — энергия ионизации и родство к электрону (51)	
ЧАСТЬ II.	
ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ	
Введение	55
1. Современная формулировка периодического закона (55). 2. Структура периодической системы (59). 3. Предсказание свойств веществ с помощью периодического закона (63)	
Глава первая. Периодическая система и строение атомов элементов	66
1. Заполнение электронных слоев и оболочек (66). 2. Закономерности в изменении энергий ионизации (74). 3. Вторичная периодичность (77)	
Глава вторая. Элементарные сведения о формах и свойствах химических соединений	78
1. Степень окисления (78). 2. Атомные и ионные радиусы (80). 3. Координационное число (85). 4. Соединения, содержащие связи Э—Н и Э—О (86). 5. Кислоты, основания и амфотерные соединения (86). 6. Зависимость силы кислот и оснований от заряда и радиуса иона образующего их элемента (87)	
Глава третья. Электронное строение и свойства элементов и их соединений	89
1. Первая группа (89). 2. Вторая группа (90). 3. Третья группа (91). 4. Четвертая группа (93). 5. Пятая группа (93). 6. Шестая группа (94). 7. Седьмая группа (95). 8. Восьмая группа (96). 9. Некоторые выводы (97).	
Глава четвертая. О значении периодического закона	98
ЧАСТЬ III.	
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	
Введение	101
1. Молекулы, ионы, свободные радикалы (101). 2. История развития представлений о химической связи и валентности (102). 3. Теория химического строения А. М. Бутлерова (104). 4. Структурная изомерия (106). 5. Пространственная изомерия (108).	
Глава первая. Основные характеристики химической связи — длина, направление, прочность	113
1. Длины связей (113). 2. Валентные углы (114). 3. Прочность связи (119)	
Глава вторая. Физические методы определения структуры молекул	123
1. Электронография (123). 2. Молекулярные спектры (129).	
Глава третья. Основные типы химической связи — ионная и ковалентная связи	133
1. Электроотрицательность элементов (133). 2. Ионная и ковалентная связи (134). 3. Дипольный момент и строение молекул (136). 4. Эффективные заряды (141)	

Глава четвертая. Квантовомеханическое объяснение ковалентной связи	142
1. Решение уравнения Шредингера с использованием приближенных функций (143). 2. Кривые энергии для молекул (149). 3. Результаты квантовомеханического рассмотрения молекулы водорода по Гейтлеру и Лондону (151). 4. Валентность элементов на основании теории Гейтлера и Лондона (156). 5. Объяснение направленной валентности (161). 6. Одинарные, двойные и тройные связи (169). 7. Донорно-акцепторная связь (177). 8. Связь в электронодефицитных молекулах (182). 9. Метод молекулярных орбиталей (183). 10. Молекулярные орбитали в двухатомных молекулах, состоящих из атомов 1-го и 2-го периодов (189). 11. Метод Хьюккеля (193)	
Глава пятая. Ионная связь	203
1. Энергия ионной связи (203). 2. Поляризация ионов (206). 3. Влияние поляризации на свойства веществ (209). 4. Полярная связь и электроотрицательность (212).	
Глава шестая. Химическая связь в комплексных соединениях	213
1. Комплексные соединения (213). 2. Изомерия комплексных соединений (215). 3. Объяснение химической связи в комплексных соединениях с помощью электростатических представлений (216). 4. Квантовомеханические методы трактовки химической связи в комплексных соединениях (217). 5. Метод валентных связей (218). 6. Теория кристаллического поля (221). 7. Молекулярные орбитали в комплексных соединениях (225)	
Глава седьмая. Водородная связь	232
ЧАСТЬ IV.	
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ	
Введение	237
1. Агрегатные состояния (237). 2. Межмолекулярное взаимодействие (240)	
Глава первая. Кристаллическое состояние	243
1. Особенности кристаллического состояния (243). 2. Исследование структуры кристаллов (249). 3. Типы кристаллических решеток (253). 4. Некоторые кристаллические структуры (255). 5. Дефекты в кристаллах (262). 6. Энергетика ионных кристаллов (265). 7. Металлы и полупроводники (270)	
Глава вторая. Жидкое и аморфное состояния	276
1. Строение жидкостей (276). 2. Строение жидкой воды (279). 3. Растворы электролитов (280). 4. Аморфное состояние (285)	
Приложения	288
1. Определение отношения e/m для электрона (288). 2. Характеристики волнового движения. Интерференция и дифракция волн (289). 3. Построение уравнения Шредингера (291). 4. Поляризация света (292). 5. Вывод соотношения, описывающего дифракцию электронов на молекулах (293). 6. Момент инерции (295). 7. Выражения для волновых функций гибридных орбиталей (296). 8. Спин электрона и магнитные свойства вещества (297). 9. Расчет спектров поглощения полиметиновых красителей (298). 10. Решение однородных систем линейных уравнений (299). 11. Значения использованных единиц измерения и физических констант в системе СИ (300)	
Литература	301

Михаил Христоворович Карапетьянц,
Сергей Иванович Дракин

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Редактор Г. С. Гольденберг
Художник Ю. Д. Федичкин
Художественный редактор Т. М. Скворцова
Технический редактор А. К. Нестерова
Корректор С. К. Марченко

ИБ 1041

Сдано в набор 9/III-77 г. Подп. к печати 5/VII-77 г. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Объем 19 печ. л. + форзац 0,125 печ. л. Усл. п. л. 19,125
Уч.-изд. л. 20,50+0,15 форзац. Изд. № Хим—549. Тираж 48000 экз. Цена 1 руб. Зак. 223.

План выпуска литературы для вузов и техникумов
издательства «Высшая школа» на 1977 г. Позиция № 53.
Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

1-й

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКВА
1978 ГОД
ВЫСШАЯ ШКОЛА

