

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Б. А. КУХТИН О. Б. ЧЕРНОВА

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие



Владимир 2019

УДК 54 (075.8)
ББК 24.я73
К95

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент
начальник аналитического отдела
центральной заводской лаборатории АО «РМ Нанотех»
А. В. Третьяков

Кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры химической технологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Е. В. Ермолаева

Кухтин, Б. А. Строение и свойства молекулярных систем :
К95 учеб. пособие / Б. А. Кухтин, О. Б. Чернова ; Владим. гос. ун-т им.
А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2019. – 144 с.
ISBN 978-5-9984-0979-0

Изложены основные принципы строения и взаимодействия межмолекулярных структур. Представлено описание различных химических соединений с использованием теории симметрии. Дается описание диэлектрических и магнитных свойств молекул, а также межмолекулярного взаимодействия. Отдельный раздел посвящен строению конденсированных фаз, содержит сведения о структуре как жидких, так и твердых аморфных тел.

Предназначено для студентов химических направлений 04.03.01 – Химия.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 5. Ил. 63. Библиогр.: 23 назв.

УДК 54 (075.8)
ББК 24.я73

ISBN 978-5-9984-0979-0

© Кухтин Б. А., Чернова О. Б., 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
Глава 1. КЛАССИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	7
1.1. Взгляд в историю	7
1.2. Теория химического строения А. М. Бутлерова	12
1.3. Структурная изомерия	15
1.4. Пространственная изомерия	17
1.5. Геометрия молекул	21
Вопросы для самоконтроля	24
Глава 2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР	26
2.1. Элементы и операции симметрии	26
2.2. Точечные группы симметрии	44
2.3. Порядок классификации молекул по точечным группам	48
2.4. Простые свойства симметрии	48
2.5. Групповое умножение	51
2.6. Матрица как способ представления операций симметрии	54
2.7. Неприводимые представления	59
Вопросы для самоконтроля	60
Глава 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ	62
3.1. Дипольный момент	62
3.2. Диэлектрическая проницаемость. Поляризация	64
3.3. Определение дипольных моментов молекул	70
3.4. Поляризуемость молекул	72
3.5. Оптическая активность	75
3.6. Магнитные свойства	79
Вопросы для самоконтроля	83

Глава 4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	85
4.1. Взаимодействия ориентационные и индукционные	87
4.2. Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона)	92
4.3. Суммарное взаимодействие	96
4.4. Водородная связь	98
Вопросы для самоконтроля	104
Глава 5. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА	105
5.1. Структура жидкостей	105
5.2. Жидкие металлы	109
5.3. Жидкая вода	111
5.4. Жидкие кристаллы	113
5.5. Ионные кристаллы	119
5.6. Кристаллы со смещенным типом связи	121
5.7. Аморфное состояние	122
Вопросы для самоконтроля	126
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	135
ПРИЛОЖЕНИЕ	137

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учение о строении вещества является достаточно сложной областью естествознания; оно использует современные достижения физики и математики, позволяющие описывать или анализировать те или иные явления, связанные со структурой или определённым взаимодействием частиц.

Задача данного пособия – изложение основных законов, понятий и представлений о строении конденсированных фаз, где это возможно, с анализом количественной стороны рассматриваемых вопросов.

Атомы имеют тенденцию соединяться с образованием более устойчивых молекулярных конструкций. Два атома соединяются и образуют молекулу, если в результате нового распределения электронных зарядов энергия молекулы окажется ниже суммы энергий отдельных атомов.

В учебном пособии рассмотрены некоторые аспекты, обусловленные существованием межатомных связей, например такие, как геометрическая форма молекулы. Отмечено, что между молекулами действуют силы, которые хотя и гораздо слабее межатомных, однако они способствуют агрегации молекул вещества в жидкое и твердое состояние за счет взаимопритяжения молекул. Эти силы принято называть межмолекулярными силами.

В данном пособии достаточно подробно изложено такое понятие, как изомерия. Молекулы являются изомерами, если они имеют одинаковую химическую формулу, но различаются расположением атомов и как следствие своими свойствами. Выделяют такие типы изомерии как функциональную, изомерию положения и стереоизомерию.

Функциональными изомерами являются все молекулы, имеющие общую химическую формулу. При этом с ростом количества атомов, входящих в химическую формулу, сильно возрастает количество изомеров.

Изомеры положения имеют одинаковую химическую формулу и являются соединениями одного класса. Эти изомеры отличаются положением атомов или групп атомов углеродной цепи. Изомеры положения различаются по структуре и физическим свойствам, таким как плотность, температура кипения и плавления и т.д.

Стереоизомеры характеризуются одинаковым строением и различным положением в пространстве некоторых атомов или групп атомов.

Твердые тела и жидкости, в отличие от разреженных газов и паров, относят к конденсированному состоянию вещества, т. е. к уплотненным средам. Поскольку конденсированные среды являются более плотными, чем газообразные, то частицы, составляющие твердые тела и жидкости, не могут не взаимодействовать между собой. Для некоторых конденсированных тел, например, таких важных для техники и технологии, как металлы, это взаимодействие очень сильное, так что оно обеспечивает высокую твердость и тугоплавкость, для других – вероятно, более слабое, вспомним лед, т. е. твердую воду. Обсуждению типов взаимодействий в конденсированных средах, в основном, в твердых телах, и связанных с этими взаимодействиями свойств вещества посвящена отдельная глава.

Глава 1

КЛАССИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

1.1. ВЗГЛЯД В ИСТОРИЮ

Согласно современной химической теории в химических процессах участвуют три вида частиц.

1. молекулы – наименьшие нейтральные частицы вещества, сохраняющие его химические свойства;
2. ионы – заряженные отрицательно анионы (с избытком электронов) и заряженные положительно катионы (с недостатком электронов);
3. свободные радикалы – нейтральные (как правило) группы атомов, обладающие ненасыщенными валентностями.

В состав молекул может входить один атом (например, в благородных газах He, Ne, Ar и пр.) и многие тысячи атомов (в высокомолекулярных соединениях, $(-CH_2-CH_2-)_n$).

Ионы так же могут быть простые (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- и др.) и сложные (SO_3^{2-} , NH_4^+ , SO_4^{2-} и др.). В виде самостоятельных частиц ионы встречаются во всех агрегатных состояниях вещества: в газах (в частности, в атмосфере), в жидкостях (в расплавах и растворах электролитов), в твёрдых же телах ионы образуют устойчивые кристаллические решётки с очень малым коэффициентом диффузии (например, ионные кристаллы). Являясь химически активными частицами, ионы вступают в реакции с атомами, молекулами и между собой. В растворах, например, ионы образуются в результате электролитической диссоциации и обуславливают свойства электролитов. Чаще всего ионы образуются и существуют противоположно заряженными парами, что не нарушает электрической нейтральности тела в целом. Разноимённые ионы получают лишь свободу хаотического перемещения друг относительно друга. В тех случаях, когда в некоторых областях нарушается взаимное хаотическое расположение разноимённых ионов, наблюдаются электрохимические явления.

Свободные радикалы – это атомы, молекулы и ионы, содержащие один или несколько неспаренных электронов на внешней электронной

оболочке; как правило являются неустойчивыми частицами. Обычно, радикалы обладают парамагнитными свойствами, так как наличие неспаренных электронов вызывает взаимодействие с магнитным полем. Кроме этого, наличие неспаренного электрона способно значительно усилить реакционную способность, хотя это свойство радикалов широко варьируется. Многие реакции сложных молекул протекают по свободно радикальному механизму, и, хотя время жизни отдельного радикала мало, существует какая-то определённая средняя концентрация свободных радикалов. Большинство радикалов образуются в ходе химических реакций при гомолитической диссоциации связей. Они сразу же претерпевают дальнейшие превращения в более устойчивые частицы. При очень высоких температурах (в атмосфере звёзд, например) существуют свободные радикалы CN, OH, CH и др; некоторые их виды существуют и в обычном пламени. При обычных условиях сравнительно стабильно лишь небольшое число свободных радикалов сложного строения (например, трифенилметил (C_6H_5)₃C•), которые устойчивы по причинам пространственного строения частиц.

Рассмотрение вопросов химического строения и разработка в дальнейшем соответствующих теорий во многом способствовали становлению химии как строгой науки. Первая заслуживающая внимания теория химической связи была выдвинута Т. Бергманом и К.Л. Бертолле в начале XIX века. Основываясь на успехах физики и астрономии, они попытались распространить теорию всемирного тяготения на химические частицы, считая, что химические частицы притягиваются друг к другу гравитационными силами. Однако при внимательном рассмотрении оказалось, что действие сил всемирного тяготения кардинально отличается от химического взаимодействия. Гравитационные силы невелики и сравнительно медленно убывают с расстоянием, действуют они на любую массу вне зависимости от природы вещества, избирательного направления в пространстве не имеют и не подвержены внешним воздействиям иного характера; образующиеся скопления вещества притягивают к себе новые порции вещества с ещё большей силой (т.е. гравитационные взаимодействия ненасыщаемы). Химическое взаимодействие характеризуется силами, которые больше в несколько десятков порядков величины, убывает оно с расстоянием значительно быстрее и присуще молекулам строго определённой природы, причём химические силы имеют направленность в пространстве, в частности в

сложных молекулах могут реагировать лишь их некоторые части. Протекание химических реакций сильно зависит от внешних условий (например, от температуры), и это взаимодействие характеризуется насыщенностью, то есть если две простые молекулы соединяются в сложную, третья простая молекула уже не может присоединиться к образовавшейся частице. Таким образом, гравитационная теория Бергмана-Бертолле очень скоро была отвергнута.

В 1810 году Й.Я. Берцелиус выдвинул электрохимическую теорию. Из факта разложения растворов солей на две части, выделяющихся на различных электродах, ученый делает вывод, что каждое сложное вещество независимо от числа составляющих его частей может быть разделено на две части – электроположительную и электроотрицательную. При этом атомы не являются нейтральными, так как по величине заряда один из полюсов преобладает. Этот электрохимический дуализм стал для Берцелиуса объяснительным принципом. Химические реакции объяснялись электростатическим взаимодействием; в случае неполной скомпенсированности электрических зарядов при образовании сложных молекул последние сохраняли способность к дальнейшему взаимодействию, этим объяснялось существование многоатомных молекул. Казалось бы, все отлично укладывается в схему, но в ряду Берцелиуса содержались все-таки кое-какие противоречия. Два самых электроотрицательных элемента – кислород и сера, которые не должны были объединяться, вопреки всему преспокойно соединялись в диоксид серы. Подобные явления и свойства новых органических соединений электрохимическая теория Берцелиуса была не в состоянии описать. В то время были открыты и изучены органические реакции, которые полностью противоречили электрохимическому дуализму Берцелиуса. Самый серьезный изъян этой теории, казавшейся на первый взгляд весьма правдоподобной, – существование двухатомных молекул одного элемента (например, O_2 , N_2 , Cl_2 и др.), атомы которых весьма прочно связаны между собой. Теория никак не объясняла изменение многих физических свойств реагирующих веществ, с другой стороны, предположение об электрической заряженности атомов и молекул находилось в явном противоречии с опытом, т.к. один из реагентов почти всегда можно получить в чистом виде, и он, следовательно, должен иметь заряд. Вскоре были открыты реакции, в которых

разнополярные по теории Берцелиуса элементы замещали друг друга в сложных соединениях.

Электрохимическая теория Берцелиуса, тесно связанная с атомистикой, впервые указав на специфическую природу сил химического сродства, объяснила на этой основе особую прочность сил сцепления при образовании сложных атомов или молекул, т. е. тот фактор, который обуславливает постоянство и кратность химических пропорций в молекуле. Одним из положительных моментов электрохимической теории явилось, таким образом, более глубокое обоснование и утверждение дискретности в химии. Стало совершенно очевидным, что молекулы, как частицы простых и сложных химических веществ, содержат всегда строго определенное число атомов. Этим утверждалась идея постоянства состава химических соединений.

Электрохимическая теория также долго не просуществовала.

В 40-х годах XIX века Ж. Дюма и Ш. Жерар выдвинули теорию типов. Эта теория вообще оставляла в стороне задачу выяснения строения молекул, что являлось как бы реакцией на долгие безуспешные попытки создания правдоподобной теории химического строения. Ш. Жерар строил эту теорию без каких-либо предположений о внутренней структуре молекул, учитывая лишь состав соединений и придавая составу молекулы решающее значение в определении ее химических реакций. Невозможность познания строения молекул на основе их химических превращений Жерар выводил из того, что в ходе химической реакции молекула изменяется, становится чем-то новым. Отсюда он делал заключение, что методами химии мы не можем познать «настоящее» молекулы, а познаем только ее «прошедшее» или «будущее». Согласно этой теории химические свойства веществ связаны с аналогией в составе их молекул и почти не зависят от природы атомов. Различные сложные, в частности органические, вещества рассматривались как производные более простых молекул или атомов, при этом брали несколько типов – основные исходные молекулы довольно простого состава. Простейший пример – тип воды. Молекулы, получающиеся замещением одного или нескольких атомов водорода (например, C_2H_5OH и $C_2H_5-O-C_2H_5$), относились к этому типу. Молекулы CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3)_3N$ были отнесены к типу аммиака NH_3 .

Если теория радикалов оказалась недостаточно гибкой в столкновении с химическими фактами, то теория типов обнаружила как раз

противоположный недостаток. Она смогла объяснить все многообразие поведения одного и того же вещества, но ценой приписывания ему вместо одной целого набора типических формул, иначе говоря, то одной, то другой типической формулы в зависимости от того, какую из реакций этого вещества требуется объяснить. В этих формулах Жерар и его последователи видели лишь наглядный способ выражения способности веществ к тем или иным реакциям, отрицая в принципе самую возможность установления строения молекул

Теория химических типов Жерара позволила систематизировать большое число химических соединений и, что особенно важно, привела к открытию многих новых соединений.

Однако стремление Ш. Жерара свести все органические соединения к четырем типам столкнулось с большими трудностями. Попытки развить и закрепить типический взгляд на строение органического соединения путем усложнения типов и применения смешанных типов закончились тем, что нарушилась первоначальная простота и ясность типических формул. Появились новые факты, которые выявляли слабые стороны этой теории. Усложнение теории в данном случае выражало ее гибель. Формализм и оторванность от реалий не позволили считать эту теорию удовлетворительной даже во время её существования.

На основе теории типов Жерара зародилось представление о строго определенной, дискретной, квантованной характеристике атома – его валентности. Обнаружение дискретности химического сродства, распадающегося на единицы валентности, ознаменовало смелое проникновение химии в микромир. Понятия валентности было введено в 1852 году Э. Франклендом, что стало существенным шагом к созданию истинной теории химического строения. Это явилось возвратом к концепции определяющей роли строения молекул в описании химических свойств и фактически отказом от теории типов. Валентность выражает способность атомов данного элемента соединяться с определённым количеством атомов другого конкретного элемента. За единицу была принята валентность водорода. Прежде всего с введением понятия валентность удалось уяснить различие между атомным весом и эквивалентным весом элементов. Даже в середине XIX столетия многие химики еще путали эти два понятия Валентность многих элементов определялась по количеству атомов водорода, которое этот элемент мог

присоединить. И все же понятие валентности носило чисто описательный и формальный характер, в частности, как выяснилось, многие элементы обладали переменной валентностью, и это никак не объяснялось. Однако суть дела была угадана верно. Теория валентности сыграла важнейшую роль в развитии теории химии вообще и органической химии в особенности. Исходя из теории валентности, Кекуле предположил, что атом углерода четырехвалентен, и в 1858 г. попытался, опираясь на это предположение, представить строение наиболее простых органических молекул и радикалов.

Поворотным пунктом в развитии теории химии и органической химии, явился Первый международный конгресс химиков, который проходил в 1860 году в г. Карлсруэ. С этих пор в химию прочно вошли достаточно строгие определения понятий атом, молекула, эквивалент, атомный и молекулярный вес, валентность. Начала свою жизнь теория валентности, возникновение которой в большей мере обязаны работам А. Кекуле и А. С. Купера. Именно они высказали идею химической связи, а Купер ввел для ее изображения черточку. Но это было лишь приближение к понятию химического строения.

1.2. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ А. М. БУТЛЕРОВА

Стройную теорию химического строения создал русский ученый Александр Михайлович Бутлеров, который изложил ее в докладе «О химическом строении вещества» в г. Шпейере в 1861 году на заседании химической секции Съезда немецких естествоиспытателей. Эта теория действительна и до нашего времени. Новая теория вместе с атомно-молекулярным учением М.В. Ломоносова и периодическим законом Д.И. Менделеева составляет один из трёх краеугольных камней классической химической теории.

Суть этой теории можно передать в трёх основных положениях.

1. При образовании молекулы данного вещества атомы, составляющие её, соединяются друг с другом в строгом порядке, образуя при этом определённую структуру. В подавляющем большинстве случаев брутто-формула вещества не несёт в себе информации ни о строении самой молекулы, ни о её химических свойствах. Поэтому молекулы целесообразно представлять с помощью структурных формул, то есть

упрощённого плоскостного изображения реального расположения атомов в молекуле. Во многих случаях использование структурных формул позволяет лучше представить и строение самих молекул, и их химические свойства, и химизм процессов, в которых молекула участвует.

2. Соединение атомов в молекуле происходит в соответствии с их валентностью. То есть определяющим фактором при образовании молекул является природа самих атомов, составляющих данную молекулу. Теория Бутлерова не решала вопрос о наличии переменной валентности (ответ на него дала впоследствии периодическая система Д. И. Менделеева), но отводила этому понятию одну из определяющих ролей.

3. Химические и физические свойства вещества зависят от природы и количества атомов, составляющих молекулу данного вещества, а также от их взаимного расположения в молекуле. Это положение являлось большим достижением теории Бутлерова и оказалось очень плодотворным. Влиять друг на друга могут не только атомы – ближайшие соседи, но и более удалённые в цепочке атомов (индукционный эффект). Влияние это сравнительно мало, но в некоторых случаях может быть весьма заметным (например, когда сильно электроотрицательный атом оттягивает на себя электронную плотность и может менять химическую активность удалённых атомов, непосредственно участвующих в химических превращениях). Указанная концепция позволила выявлять в сложных молекулах функциональные группы – группы атомов определённого строения, встречающиеся в различных молекулах, в значительной мере определяющие химические свойства веществ и являющиеся основой для их классификации. Например, функциональная группа –ОН присуща основаниям, группа –СООН – органическим кислотам.

Таким образом, теория Бутлерова объясняла всё многообразие органических и неорганических веществ и являлась всеобъемлющей. Однако поначалу эта теория вызвала непонимание со стороны ряда учёных. Один немецкий химик, исходя из одной брутто-формулы и основываясь на теории Бутлерова, написал несколько возможных структурных формул, считая это недостатком теории. Курьёз состоял в том, что впоследствии все эти вещества были открыты.

Теория дала сильный толчок развитию органической химии, так как был устранён хаос, царивший до сих пор в интерпретации огромного экспериментального материала. Были разработаны химические методы исследования строения молекул. Суть их упрощённо сводилась к следующему. Исходя из известной брутто-формулы (например, C_2H_6O) записывались все возможные структурные формулы:



а затем изучались химические свойства данного вещества. Например, если при действии металлического натрия замещался только один атом водорода, вещество могло иметь только первую структурную формулу, то есть являлось этиловым спиртом. Таким образом, были установлены структурные формулы многих тысяч веществ. Разработанные лишь в XX веке физические методы исследования строения молекул полностью подтвердили правильность этих формул.

В 1823 году Ю. Либихом и Ф. Вёлером было открыто явление изомерии. Термин «изомерия» в 1830 ввел И. Берцелиус, предположивший, что различия в химических и физических свойствах соединений одинакового состава возникают из-за того, что атомы в молекуле расположены в неодинаковом порядке. Долгое время это не имело удовлетворительного объяснения. Однако после создания А. М. Бутлеровым теории химического строения (1860-е) представления об изомерии окончательно сформировались. Подлинное объяснение изомерия получила лишь во 2-й половине XIX в. на основе теории химического строения А. М. Бутлерова (структурная изомерия) и стереохимического учения Я. Г. Вант-Гоффа (пространственная изомерия).

Согласно современному определению два соединения одинакового состава считают изомерами, если их молекулы нельзя совместить в пространстве так, чтобы они полностью совпадали. Совмещение, как правило, проделывают мысленно, в сложных случаях используют пространственные модели, либо расчетные методы.

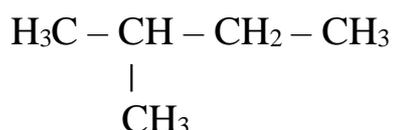
1.3. СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

В большинстве случаев изомерия рассматривается по отношению к органическим веществам, основу молекул которых составляют атомы углерода. Мы также рассмотрим примеры на основе этих веществ, хотя всё сказанное можно будет отнести и к кремнийорганическим веществам, и, в некоторых случаях, к неорганическим. При рассмотрении органических веществ целесообразно за основу брать атомы углеродного скелета, так как обычно атомы других элементов и функциональные группы выстраиваются вокруг них.

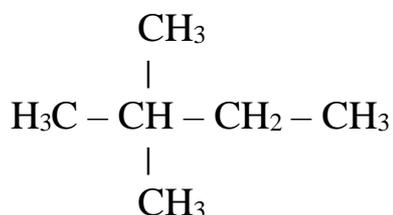
Первый вид структурной изомерии – изомерия углеродного скелета, когда последний может быть выстроен по-разному из одного и того же количества углеродных атомов:



n-пентан



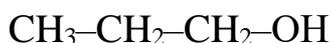
2-метилбутан



2,2-диметилбутан

Число таких изомеров быстро возрастает с ростом числа атомов углеродного скелета, для двадцати атомов углерода существует уже более трёх с половиной сотен изомеров. Большие различия в свойствах даёт этот тип изомерии для циклических соединений.

Если углеродный скелет одинаков, но различно положение в нём функциональных групп или отдельных присоединённых атомов, мы имеем второй тип структурной изомерии – изомерию положения:



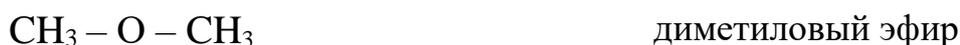
n-пропиловый спирт



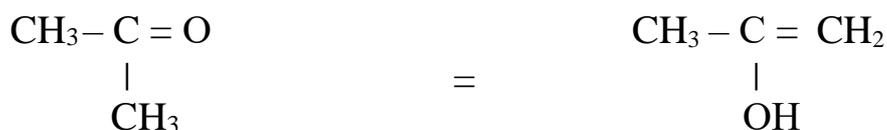
В некоторых случаях органические вещества могут быть построены вокруг неуглеродных атомов, если при этом радикалы имеют различный состав и строение, а брутто-формулы веществ одинаковы, наблюдается третий вид структурной изомерии – метамерия. Примером могут служить метилпропиловый и диэтиловый эфиры:



Особую группу изомеров составляют вещества, отличающиеся строением функциональных групп – межклассовая изомерия:



В некоторых случаях изомеры могут легко переходить друг в друга, то есть имеет место обратимая реакция, дающая равновесную смесь изомеров, при этом наблюдается таутомерия или динамическая изомерия. Классическим примером её является кето-енольное равновесие:



Особый вид структурной изомерии – валентная, при которой изомеры можно перевести друг в друга лишь за счёт перераспределения связей.

В XX веке, когда в научный обиход были введены радиоактивные изотопы атома углерода, были получены изотопные изомеры.

1.4. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ

В большинстве случаев молекулы имеют объёмное строение, то есть составляющие их атомы не лежат в одной плоскости или на одной линии. В частности, строение органических молекул во многом определяется строением атома углерода, валентности которого при прочих равных условиях направлены к вершинам правильного тетраэдра – правильной треугольной пирамиды. При этом угол между двумя любыми валентностями составляет $109,5^\circ$. Если с атомом углерода связываются одинаковые четыре атома или функциональные группы, этот угол не изменяется; наличие разных атомов или групп может его искажать. В молекулах сложного строения это может приводить к пространственной изомерии двух видов – геометрической и оптической.

Таким образом, при изучении строения молекул необходимо учитывать их пространственную конфигурацию. Это существенное дополнение теории Бутлерова было сделано в 1874 году Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле Белем. Раздел химии, изучающий пространственную конфигурацию органических и неорганических молекул, получил название стереохимии.

Геометрическая изомерия характерна для непредельных и циклических органических соединений, а также для комплексных соединений. Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π -связи (π -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закреплённости атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Предельные углеводороды и их производные не обладают этим видом изомерии, так как вокруг оси связи C–C происходит свободное вращение соответствующих групп атомов. В геометрических изомерах атомы-заместители или функциональные группы по-разному располагаются относительно двойной связи или плоскости цикла. Если заместители или функциональные

Этот вид изомерии не проявляется, если хотя бы один из атомов углерода при двойной связи имеет два одинаковых заместителя.

Например, бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, так как первый атом углерода связан с двумя одинаковыми атомами водорода.

Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, поскольку сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию

Оптическая или зеркальная изомерия характеризуется тем, что по химическим свойствам такие изомеры неразличимы. Как правило, внешние проявления такой изомерии сводятся к различию в оптических свойствах веществ, а именно к вращению плоскости поляризованного света по разным направлениям (подробнее это будет рассмотрено в гл. III). Наличие изомерии этого вида обуславливается возможностью существования сложных объёмных молекул, являющихся как бы зеркальным отражением друг друга, если их определённым образом расположить в пространстве.

Таким образом, зеркальная изомерия – это вид пространственной изомерии, зависящей от различного расположения в пространстве четырёх различных групп вокруг асимметрического атома углерода и характеризующийся тем, что оба изомера похожи один на другой так же, как предмет и его зеркальное изображение (рис. 1).

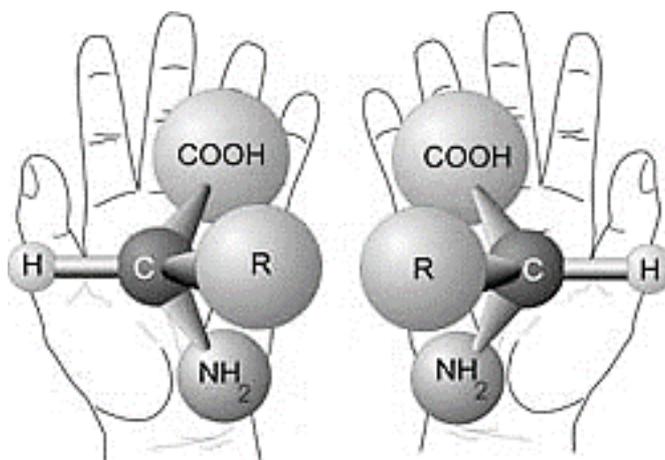


Рис. 1. Оптические изомеры аминокислот

Будучи очень похожи один на другой, зеркальные изомеры тем не менее не тождественны, т.е. если одну из молекул мысленно перемещать в пространстве любыми способами, её невозможно совместить со своим зеркальным отображением. Свойство это называется хиральностью, оно связано с симметрией и будет подробнее рассмотрено в гл. II. Рассмотрим оптическую изомерию на примере молочной кислоты и попытаемся по возможности совместить модели.

На рис. 2,а модели оптических изомеров молочной кислоты сближены так, что у них метильные группы и атом водорода совпадают, в этом случае, однако, там, где у одной модели находится карбоксильная группа, у другой – гидроксильная, и наоборот.

Если иначе совместить модели (рис. 2,б), чтобы у них совпадали карбоксильная и гидроксильная группы, то в этом случае, не совпадают атомы водорода и метильные группы.

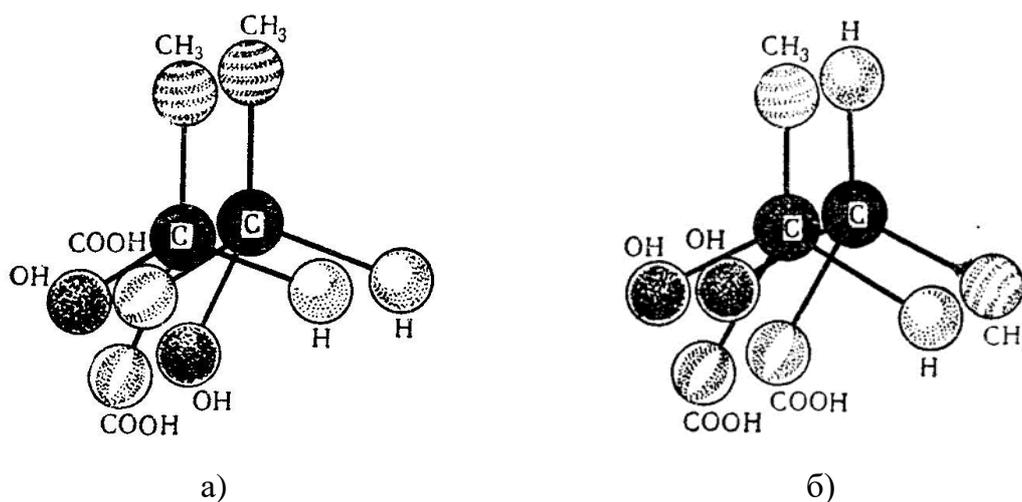


Рис. 2. Совмещение моделей оптических изомеров молочной кислоты

Валентные углы таких молекул практически равны, что обуславливает одинаковость химических свойств.

В твёрдом состоянии оптические антиподы (энантиомеры) могут образовывать кристаллы, которые можно разделить даже визуально (рис. 3).

Оптическая изомерия присуща всем молекулам с асимметричными углеродными атомами, причем число таких изомеров может быть довольно велико.

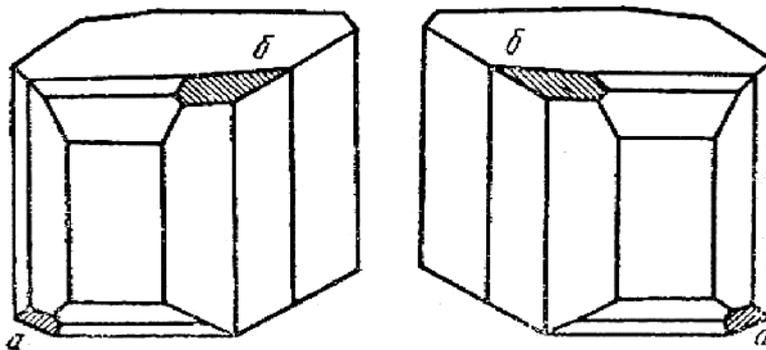


Рис. 3. Кристаллы зеркальных изомеров натриево-аммонийной соли винной кислоты (сравните грани a - a и b - b)

1.5. ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Геометрия молекул является одной из основных характеристик химических соединений. С ней непосредственно связаны как физические, так и химические свойства молекул и веществ. Данные о геометрии молекул необходимы для развития теории строения веществ, а также для термодинамических расчетов и для развития теории химической реакционной способности и механизмов химических реакций.

В любых состояниях, в которых может находиться молекула, её ядра могут совершать три рода движений.

1. Ядра могут двигаться поступательно вместе с перемещением всей частицы как целого, при этом относительное расположение ядер не меняется.

2. Ядра могут вместе со всей молекулой вращаться в пространстве, опять-таки не меняя своего относительного расположения.

3. Ядра частицы могут колебаться около некоторых положений равновесия, при этом размеры молекулы и относительное расположение ядер непрерывно меняется в некоторых пределах. Положения равновесия ядер составляют равновесную конфигурацию молекулы.

Кроме того, в некоторых молекулах группы атомов (чаще всего функциональные группы) могут свободно вращаться вокруг оси ординарных связей.

Таким образом, реально молекула не имеет строго постоянных геометрических размеров и задача изучения структуры молекул сводится к установлению их равновесной конфигурации.

Основные характеристики геометрии молекул:

а) межъядерные расстояния (длины связей) – расстояния между равновесными положениями химически связанных пар атомов;

б) валентные углы между линиями, связывающими узлы равновесия ядер;

в) равновесные углы поворота одних групп ядер по отношению к другим;

г) энергия связей, определяющая их прочность.

Грубые прикидки межъядерных расстояний могут быть сделаны на основе данных по плотности и использования для расчёта числа Авогадро. Такие расчёты позволяют верно угадать порядок величины, который составляет несколько ангстрем (Å). Физические методы исследования позволяют определить длины связей довольно точно. Результаты таких измерений хорошо отвечают закономерностям периодической системы, что широко известно. Анализ опытных данных показывает, что для одного и того же валентного состояния длины связей одних и тех же атомов в разных соединениях примерно одинаковы: для алифатических соединений длина связи $d_{C-C} = 1,54 \div 1,58 \text{ \AA}$, для ароматических $d_{C-C} = 1,39 \div 1,42 \text{ \AA}$. Если для ординарных связей $d_{C-C} \approx 1,54 \text{ \AA}$, то для двойных $d_{C=C} \approx 1,34 \text{ \AA}$, а для тройной связи $d_{C \equiv C} \approx 1,20 \text{ \AA}$; что отражает упрочнение этих связей.

Величина валентных углов зависит от природы атомов и вида связи. Лишь двухатомные молекулы всегда линейны, большее количество атомов приводит к различным вариантам. Трёхатомные молекулы могут быть линейны с равным или неравным межъядерным расстоянием (BeCl_2 , ZnBr_2 , CdI_2 , CO_2 , CS_2 , HCN) или нелинейны (H_2O – валентный угол $104^\circ 28'$; H_2S – 92° ; H_2Se – 91° ; H_2Te – $89^\circ 30'$). Среди четырёхатомных молекул встречаются и линейные ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$), и плоские (как образующие равносторонний треугольник – BCl_3 , AlBr_3 , так и Т-образные – ClF_3), но чаще всего – объёмные. К последним относятся молекулы в виде треугольных пирамид с различными углами, встречается также другое строение, например атомы перекиси водорода располагаются в двух пересекающихся плоскостях. Молекулы с большим числом атомов чаще всего образуют многогранные пирамиды и бипирамиды. Углеводороды могут образовывать цепочечные структуры с

валентными углами, а также циклы. В насыщенных циклических углеводородах валентные углы искажены, что приводит к напряжениям циклов и обуславливает повышенную химическую активность этих веществ. В молекуле циклопентана четыре атома углерода лежат в одной плоскости, а пятый приподнят на полангстрема (рис. 4,а). Молекула циклогексана может иметь вид «кресла» или «ванны» (рис. 4,б); наиболее вероятным представляется первый случай, что и подтверждено экспериментами.

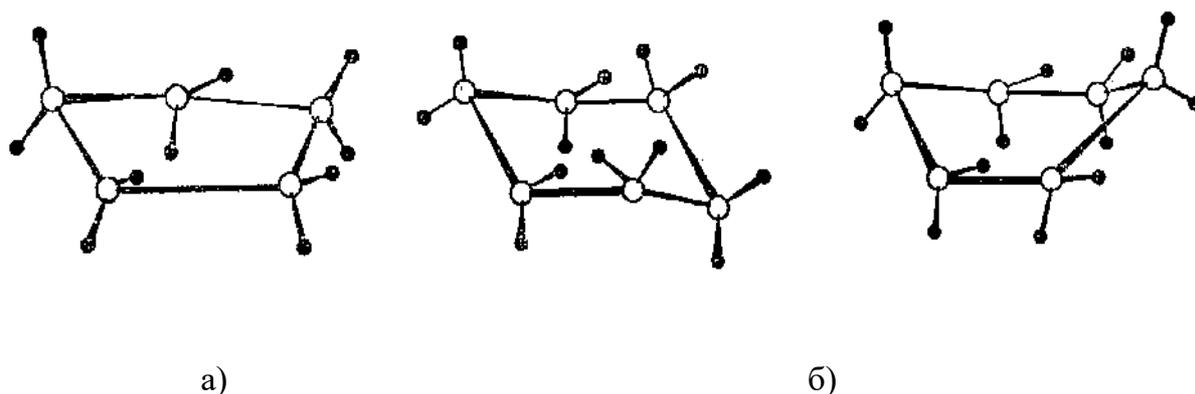


Рис. 4. Варианты объёмного строения молекул циклопентана (а) и циклогексана (б)

Углы поворота функциональных групп могут быть непостоянными (свободное вращение) или иметь какие-то равновесные значения и считаться постоянными.

Энергия связи служит мерой прочности этой связи и равна работе, которую необходимо затратить, чтобы разделить молекулу на две части (атомы, группы атомов) и удалить их друг от друга на бесконечное расстояние (энергия разрыва связи; всегда положительна). С другой стороны, это и энергия, выделяющаяся при образовании связи (энергия образования связи; равна по модулю энергии разрыва и отрицательна). Такие теоретические определения ничего не дают в плане практического экспериментального измерения этих величин. Более или менее точно энергию связи можно определить лишь для двухатомных молекул, так как она равна энергии диссоциации.

В зависимости от частиц, образующих химическую связь, характера взаимодействия между ними (ковалентная связь, водородная связь

и другие виды химической связи), кратности связи (например, двойные, тройные связи) энергия химической связи имеет величину от 8 – 10 до 1000 кДж/моль. Для молекулы, содержащей две (или более) одинаковых связей, различают энергию каждой связи (энергию разрыва связи) и среднюю энергию связи, равную усредненной величине энергии разрыва этих связей

Для сложных молекул энергии связей могут быть рассчитаны лишь приблизительно и усредненно на основе энергий связи двухатомных молекул и с использованием различных предположений. В частности, энергии связей нельзя определять с помощью последовательного отрыва отдельных атомов (каким-либо способом), так как такой разрыв может сопровождаться либо упрочнением оставшихся связей, либо их ослаблением. В обоих случаях высвободившаяся энергия не будет равна энергии исследуемой связи.

Тем не менее для многих связей их энергии определены и сведены в соответствующие таблицы. В их значениях просматриваются определённые закономерности в соответствии с периодической системой Менделеева, длинами и кратностями связей.

Можно также отметить, что внешние факторы (температура, давление) мало влияют на энергию связей. Последняя сильно меняется при переходе атомов в возбуждённое состояние.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие три вида частиц учувствуют в химических процессах, сточки зрения современной химической теории?
2. Дайте определение понятиям атом, молекула и объясните их отличия друг от друга.
3. С точки зрения современной химической теории дайте определение понятиям ионы и свободные радикалы и объясните их отличия друг от друга.
4. Укажите особенности строения и химической активности свободных радикалов.
5. Почему гравитационная теория Бергмана-Бертолле не получила дальнейшего развития?

6. Какова суть электрохимической теории Й.Я. Берцелиуса? Ее достоинства и недостатки.
7. На чем основана теория типов Жерара?
8. Возникновение понятия «валентность»: заблуждения и успехи ученых того времени.
9. Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова.
10. Структурная изомерия. Изомерия углеродного скелета. Примеры.
11. Межклассовая изомерия как вид структурной изомерии.
12. Геометрическая изомерия как вид пространственной изомерии.
13. Особенности оптической изомерии.
14. Почему реальная молекула не имеет строго постоянных геометрических размеров?
15. Основные характеристики геометрии молекул.

Глава 2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

2.1. ЭЛЕМЕНТЫ И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

Квантовомеханические расчёты, в том числе приближённые, сильно усложняются или становятся невозможными в применении к сложным молекулам. Рассмотрение пространственного строения молекул основано на стереохимических представлениях о молекуле как геометрическом теле в трехмерном пространстве. Это требует привлечения в стереохимию некоторых геометрических понятий, в частности, элементов и операций симметрии тел.

Элементом симметрии является линия, точка или плоскость, относительно которых производится операция симметрии.

Различают:

- элементы симметрии 1 рода – оси симметрии (оси вращения);
- элементы симметрии 2 рода – плоскости симметрии (зеркальные плоскости), центры симметрии (центры инверсии) и оси зеркального отражения.

Под термином операции симметрии понимают геометрические операции, осуществляемые на элементах симметрии и переводящие объект (молекулу) в неотличимую, эквивалентную или идентичную ориентацию.

Различают четыре основных операции симметрии:

- вращение на угол $2\pi/n = 360^\circ/n$ вокруг оси вращения;
- отражение в плоскости симметрии;
- инверсия (отражение в точке) в центре симметрии;
- вращение с отражением вокруг оси зеркального отражения (вращение на угол $2\pi/n$ и отражение в плоскости, перпендикулярной к оси вращения).

В применении к молекулам наиболее важными элементами симметрии являются ось и плоскость симметрии. Из операций симметрии чаще используются две: вращение вокруг оси симметрии и отражение в зеркальной плоскости.

Молекула обладает симметрией, если она имеет две или более неразличимые ориентации в пространстве. Вращение молекулы называется операцией симметрии, а ось вращения носит название элемента

симметрии. Представление о симметрии имеет очень важное значение как в теоретическом, так и в экспериментальном аспекте изучения строения атомов и молекул. Многие молекулы обладают тем или иным видом симметрии и классификация по симметрии позволяет сделать более простым их описание, объяснить и предсказывать их свойства. В некоторых случаях рассмотрение симметрии упрощает, а иногда только такое рассмотрение и позволяет выполнить квантовомеханическое описание сложных систем. Основные принципы симметрии применяются в квантовой механике, спектроскопии и для определения структуры молекул при использовании дифракции нейтронов, электронов и рентгеновских лучей. Симметрией определяется, кроме того, наличие у свободной молекулы дипольного момента и её возможная оптическая активность. Количественное описание симметрии реализуется при помощи теории групп, которая является разделом алгебры и позволяет во многих случаях не рассматривать подробно строение каждой молекулы с точки зрения симметрии, а механически применить некоторые правила и сравнительно быстро получить конкретные результаты.

Для описания симметрии используются пять типов элементов симметрии:

- тождественный элемент (тождественное преобразование) – обозначается E (или C_1) (соответствует операции идентичности);
- ось собственного вращения – обозначается C_n (операция вращения вокруг оси симметрии);
- зеркальная плоскость – обозначается σ (операция отражения в плоскости симметрии);
- ось несобственного вращения (или зеркально-поворотная ось) – обозначается S_n (операция несобственного вращения, или вращение-отражение);
- центр симметрии или центр инверсии, – обозначается i (операция инверсии относительно центра симметрии).

При рассмотрении кристаллов добавляется ещё неотличимость структуры при трансляционном сдвиге, т.е. параллельном переносе (симметрия кристаллов в данном учебном пособии не рассматривается).

Операции симметрии представляют собой определённые действия с объектом, которые должны приводить к такому же виду объекта. Применимость к объекту той или иной операции симметрии свидетельствует о наличии у него соответствующего элемента симметрии, причём таких элементов у объекта может быть несколько. В основе классификации по симметрии лежит совокупность элементов симметрии объекта, т.е. отнесения объекта к той или иной группе симметрии.

Рассмотрим более подробно перечисленные выше операции симметрии.

1. Идентичность E . Поворот объекта вокруг любой оси на 360° . При операции тождественного преобразования никаких изменений с молекулой не происходит. Очевидно, что в результате этой операции ориентация молекул остаётся не только эквивалентной, но также и идентичной. Поскольку любой объект, даже не обладающий симметрией, неотличим от самого себя, то он обладает хотя бы этим элементом симметрии и его можно классифицировать. Таким образом, несимметричные объекты могут быть классифицированы в отдельную группу. Кроме того, необходимость введения этой операции обуславливается тем, что в теории групп комбинация нескольких операций симметрии в результате может давать E . Другим обозначением этой операции может служить символ C_1 .

2. Ось собственного вращения C_n . Если в молекуле можно провести воображаемую ось, вращение вокруг которой приводит к эквивалентной (т.е. неотличимой от первоначальной) ориентации, то говорят, что эта молекула обладает осью вращения. Вращение на угол, кратный 360° (т.е. $360^\circ/n$, где n – целое число), вокруг некоторой оси даёт структуру, совмещающуюся с исходной. Например, рассмотрим ось, проходящую через центр атома азота в молекуле NH_3 перпендикулярно плоскости, в которой расположены атомы водорода (рис. 5). При вращении вокруг этой оси, совершаемом, как принято, по часовой стрелке, через каждые 120° можно дважды получить эквивалентную ориентацию. С учетом начальной ориентации мы имеем три различные эквивалентные ориентации. Порядок n этой оси равен трем, так как, чтобы вернуться к исходному положению, нужно совершить три поворота. В таком случае говорят, что молекула имеет ось вращения третьего порядка, обозначают её символом C_3 . Поворот молекулы на угол $2\pi/n$ (т.е. на 120°)

приводит к эквивалентным ориентациям, а n операций, восстанавливающих исходную ориентацию, называют операциями тождественного преобразования. Символ C_3^2 применяют для обозначения поворота на 240° вокруг оси C_3 . Операция C_3 идентична вращению против часовой стрелки на 120° , что обозначают символом C_3^- (следует отметить, что в ряде случаев принято обратное правило знаков, вращение против часовой стрелки имеет знак «+», а по часовой «-»). При вращении молекулы воды на 180° ($n = 2$) конфигурация молекулы совпадает с исходной (рис. 5), т.е. в данном случае имеем ось вращения второго порядка C_2 .



Рис. 5. Симметрия молекул воды (а), аммиака (б) и бензола (в)

Очевидно, что ось, проходящая через центр молекулы бензола перпендикулярно её плоскости (рис. 5), является осью шестого порядка C_6 . Поскольку $n = 6$, шесть поворотов на 60° ($360^\circ/n$) приводит к шести эквивалентным ориентациям. Также очевидно, что молекула бензола имеет шесть осей второго порядка C_2 , лежащих в плоскости молекулы. Три из них проходят через пары противоположно лежащих атомов углерода, три другие через центры связей С–С (рис. 6).

Если молекула линейна, то прямая, на которой расположены ядра, является осью симметрии бесконечного порядка (C_∞), так как существует бесконечное число углов поворота, при которых молекула совмещается сама с собой. При этом плоскость симметрии может располагаться перпендикулярно к оси симметрии линейной молекулы, например, как в двухатомных гомоядерных молекулах (N_2 , H_2 , O_2 , F_2 и т.д.) (рис. 7,а), молекулах C_2H_2 , CO_2 и др., так и совпадать с осью симметрии (HCl , NO , HCN) (рис. 7,б).

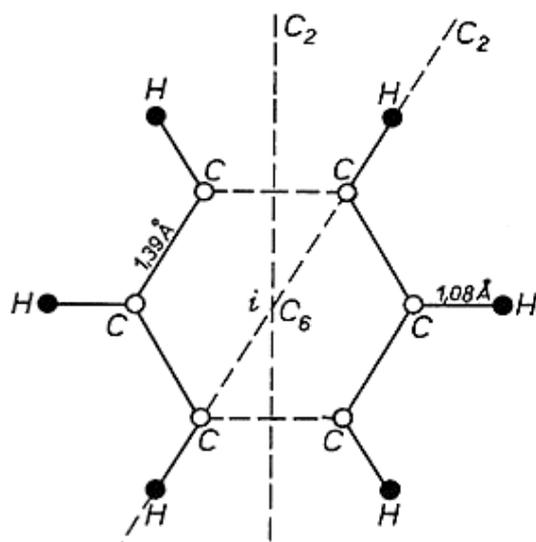


Рис. 6. Оси симметрии бензола C_6H_6

Таким образом, наличие оси вращения порядка n , который может принимать значения от 1 до ∞ , говорит о существовании n операций: $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n$. Более того, операция C_4^2 эквивалентна операции C_2 , операция C_6^2 – операции C_3 , а операция C_n^n есть операция тождественного преобразования.

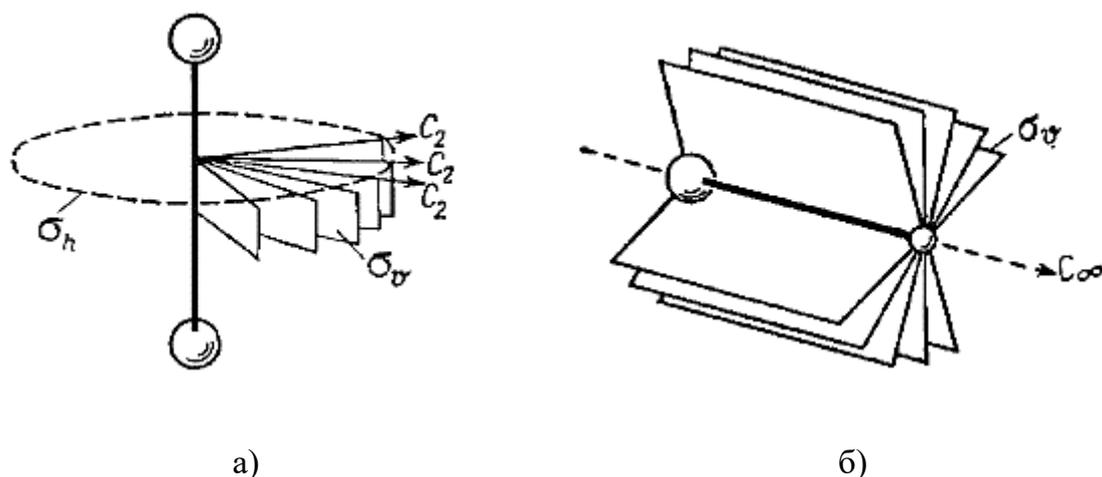


Рис. 7. Ось симметрии бесконечного порядка

Ось вращения молекулы высшего порядка называется главной осью молекулы. Если все оси C_n эквивалентны, любую из них можно

выбрать в качестве главной оси. Достаточно удобно рассматривать молекулу и её элементы симметрии в декартовой системе координат. Причем движение от y к x является вращением с положительным знаком. Центр масс молекулы при этом помещают в начало координат. Если у молекулы имеется только одна ось симметрии, то она совпадает с осью z , если же осей несколько, то главной осью молекулы считают ту, которая совпадает с осью z . Если молекула имеет несколько осей высшего порядка, то за главную принимают ту ось, которая проходит через наибольшее число атомов. Если молекула плоская и ось z лежит в плоскости молекулы (как, например, в молекуле воды), за ось x выбирается ось, перпендикулярная плоскости. Таким образом, если z – ось вращения, то операция вращения состоит из преобразования координат (x, y, z) в $(-x, -y, z)$. Операцию C_2 можно представить как

$$C_2^1 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}.$$

3. Зеркальная плоскость σ . Если молекулу можно мысленно разделить пополам некоторой плоскостью таким образом, чтобы одна ее часть была зеркальным отображением другой, то это значит, что молекула обладает элементов симметрии – плоскостью отражения, называемой еще зеркальной плоскостью. Зеркальная плоскость не может лежать вне молекулы, она обязана проходить через неё. Символом σ обозначают как элемент симметрии (плоскость), так и операцию симметрии (отражение в плоскости). Поскольку операция σ дает конфигурацию, эквивалентную первоначальной, и поскольку последовательное применение этой операции к молекуле дважды дает ее первоначальную конфигурацию, следует, что с зеркальной плоскостью связана только одна определенная операция, для которой $\sigma^k = \sigma$, когда k нечетное, и $\sigma = E$, когда k четное.

Положение плоскости симметрии относительно главной оси указывается индексом при символе σ : h – перпендикулярно к главной оси (horizontal – «горизонтальный»), v – содержащей главную ось (vertical –

«вертикальный»), d – проходящей через главную ось и делящей пополам угол между двумя осями C_2 отражение в плоскости, (diagonal – «диагональный») (рис. 8).

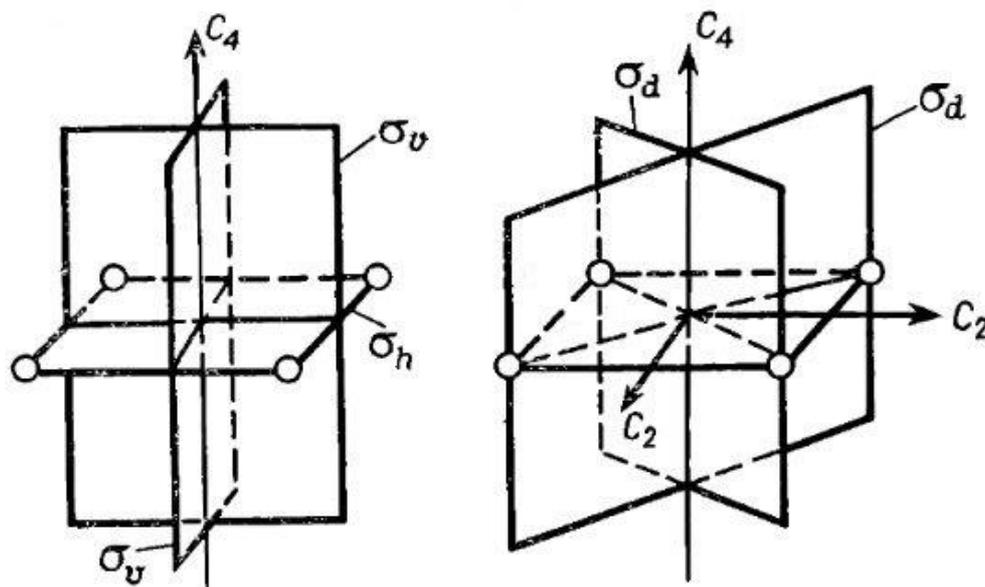


Рис. 8. Зеркальные плоскости

Итак, зеркальные плоскости, которые проходят через главную ось симметрии C_n , называют вертикальными зеркальными плоскостями и обозначают σ_v . Если зеркальная плоскость перпендикулярна главной оси (т.е. является горизонтальной), то ее обозначают σ_h . Диагональные зеркальные плоскости, которые делят углы, образованные двумя горизонтальными осями на две равные части, обозначают символом σ_d . Такие плоскости еще называют диэдрические. Молекула аммиака имеет три σ_v (рис. 9,а). В молекуле воды имеются две вертикальные зеркальные плоскости σ_v и σ_v' , которые взаимно перпендикулярные друг другу (рис. 9,б). Одна из этих плоскостей σ_v совпадает с плоскостью молекулы, а другая перпендикулярна ей σ_v' . Бензол имеет, помимо всего прочего, плоскость σ_h и шесть плоскостей σ_v (рис. 6 и 9,в). Линейные молекулы, например HCl , имеют бесконечное число вертикальных зеркальных плоскостей σ_v , и все они включают ось вращения C_∞ (рис. 7).

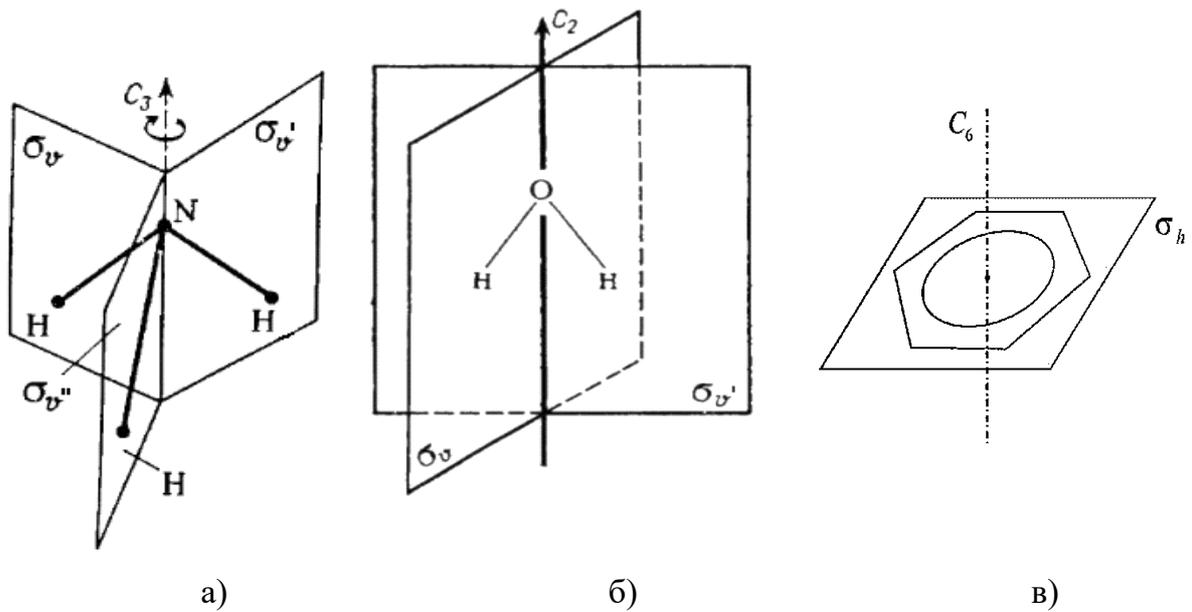


Рис. 9. Зеркальные плоскости молекул аммиака (а), воды (б) и зеркальная плоскость σ_h молекулы бензола (в)

Если xz зеркальная плоскость, то операция отражения может быть записана следующим образом:

$$\sigma \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}.$$

4. Ось несобственного вращения S – это сложный элемент, состоящий из оси симметрии и перпендикулярной плоскости; ни одна из них не вызывает самостоятельно свою операцию симметрии. Операция несобственного вращения состоит из вращения, за которым следует отражение. Таким образом, ось несобственного вращения – это комбинация в любом порядке вращения молекулы вокруг оси, проходящей через молекулу, на угол $2\pi/n$ и отражение всех атомов в плоскости, перпендикулярной оси вращения (рис. 10). Эта операция включает вращение вокруг оси с последующим отражением от зеркальной плоскости, которая перпендикулярна оси вращения, или наоборот, т.е. вращение–отражение эквивалентно отражению–вращению. Если в результате этих двух операций появляется эквивалентная структура, то гово-

рят, что молекула обладает зеркально-поворотной осью, или альтернантной, а операция, соответствующая этому элементу симметрии, часто называется несобственным вращением.

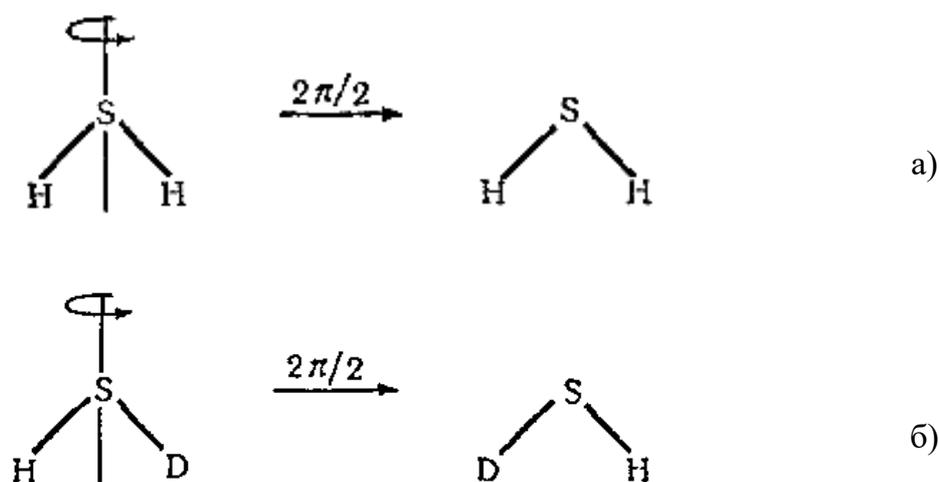


Рис. 10. Схемы операции C_2 с молекулой H_2S (а), приводящей к ориентации, неотличимой от исходной, и с молекулой HSD (б), ведущей к заметному изменению ориентации

Нижний индекс n в S_n указывает на поворот (по часовой стрелке) на $2\pi/n$. Несобственное вращение n -го порядка представляет собой произведение двух операций:

$$S_n = \sigma C_n$$

Это означает, что операции σ и C_n применяются последовательно. Молекула всегда ориентирована так, что плоскость симметрии является горизонтальной.

Ось S_1 эквивалентна плоскости симметрии σ как операция, включающая вращение на 360° с последующим отражением в зеркальной плоскости, перпендикулярной этой оси вращения, и может быть просто представлена как отражение в зеркальной плоскости.

Ось S_2 по определению эквивалентна центру симметрии. Это ось второго порядка, указывающая на поворот по часовой стрелке на угол 2π или 180° с последующим отражением в горизонтальной плоскости, перпендикулярной этой оси. Ось третьего порядка S_3 соответствует повороту на 120° .

Если существует ось C_n и перпендикулярная ей зеркальная плоскость σ , то C_n и есть S_n . Очевидно, несобственное вращение S_n можно осуществить и для таких молекул, в которых C_n и соответствующее σ невозможны как самостоятельные операции. Рассмотрим этот случай на примере молекулы метана. При повороте молекулы на $2\pi/6$ вокруг оси связи C–C операции симметрии не произойдет, так как все шесть атомов водорода сдвинутся на место, где до этого их не было. Таким образом, при выполнении подобной операции молекула не вернется в состояние, неотличимое от исходного. Аналогично, если все атомы водорода отразить в плоскости, перпендикулярной оси C–C, пересекающей ее в центре. Атомы водорода окажутся на тех местах, где раньше их не было (рис. 11). Номера приведены на рис. 11 лишь для наглядности и не несут какой-либо физической смысл.

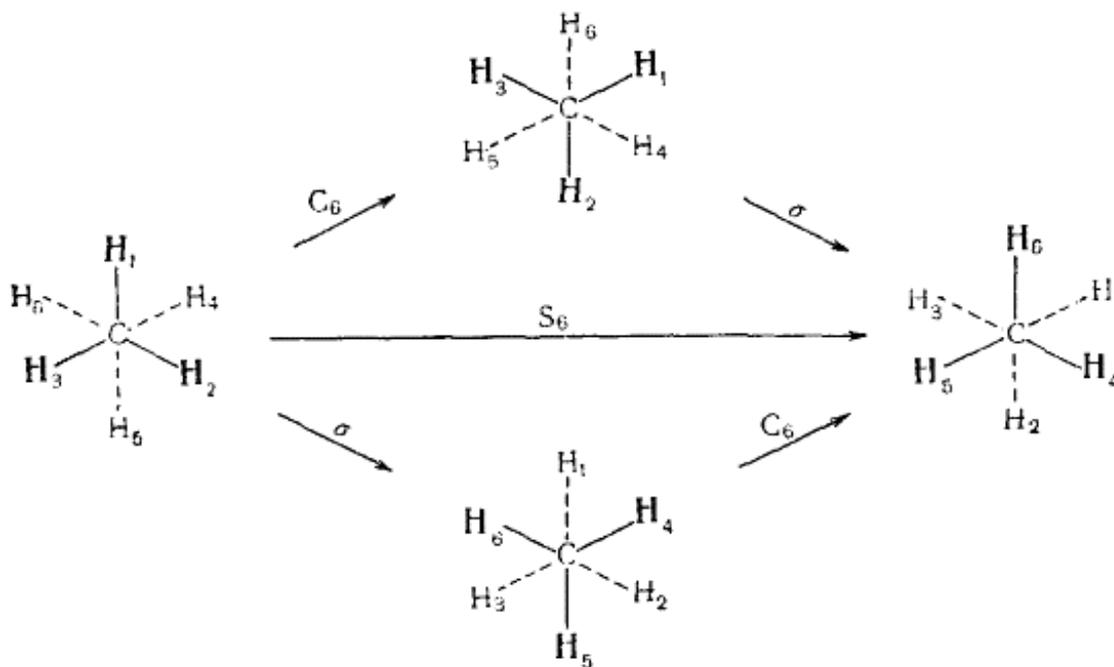


Рис. 11. Совместное применение C_6 и σ_n , представляющие операцию симметрии S_6

Однако если повернуть молекулу вокруг оси связи C–C на $2\pi/6$, т.е. на 60° , а затем зеркально отразить её в плоскости, перпендикулярной этой оси, или сначала отразить, а потом повернуть на $2\pi/6$, то мы получим эквивалентную конфигурацию. Следовательно, существует ось S_6 , которая в то же время не является осью C_6 .

Рассмотрим, чем отличаются несобственные оси вращения четного и нечетного порядков. Если n четное, S_n^m приводит к набору $S_n^1, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^n$, который эквивалентен $C_n^1 \sigma^1, C_n^2 \sigma^2, C_n^3 \sigma^3, \dots, C_n^n \sigma^n$ (отметим, что запись $C_n^n \sigma^n$ обозначает, что вначале происходит отражение, а затем вращение, тогда как запись $\sigma^n C_n^n$ говорит о том, что вначале происходит вращение, а затем отражение). Если m нечетное, мы имеем соотношение

$$\sigma^m = \sigma,$$

а если m четное, то получаемое соотношение имеет вид

$$\sigma^m = E.$$

Последнее приводит к тождествам

$$S_n^n = C_n^n E = E$$

$$S_n^m = C_n^m$$

Отметим, что из существования оси S_n четного порядка всегда вытекает наличие $C_{n/2}$, поскольку

$$S_n^2 = C_n^2 \sigma^2 = C_{n/2}.$$

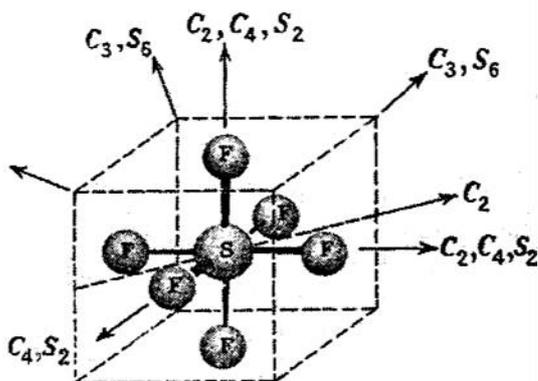


Рис. 12. Симметрия молекулы SF₄

Примеры молекул, имеющих оси вращения S_2, S_4, S_6 , приведены на рис. 12, 13 и 15, из которых следует, что молекула SF₄ имеет три оси S_2 и четыре оси S_6 (рис. 12), молекула CH₄ имеет три оси S_4 (рис. 13).

Формы молекулы, которые могут переходить друг в друга путём вращения вокруг σ -связей без их разрыва, называются конформациями. Например, молекула этана существует в двух конформациях: заслоненная (затенённая) и заторможенная (шахматная) (рис. 14).

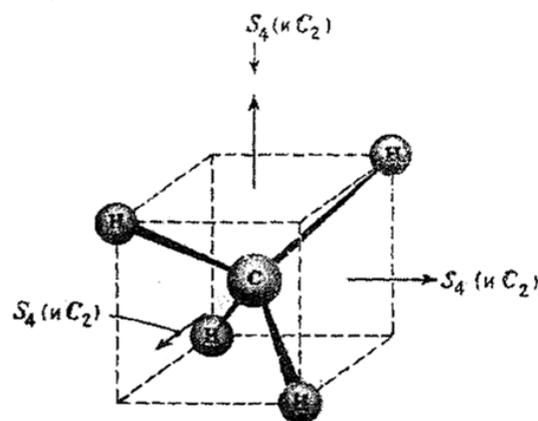


Рис. 13. Симметрия молекулы CH_4

Заторможенная конформация более устойчива, так как атомы водорода двух метильных (CH_3-) групп наиболее удалены друг от друга и испытывают наименьшее отталкивание, что приводит к уменьшению потенциальной энергии молекулы и, следовательно, к повышению устойчивости молекулы. В заслонённой конформации атомы водорода соседних метильных групп сближены и испытывают сильное взаимное отталкивание, что делает такую конформацию менее устойчивой. При обычных условиях возможен свободный переход одной конформации в другую и поэтому этан существует в виде равновесной смеси и выделить одну из конформаций невозможно.

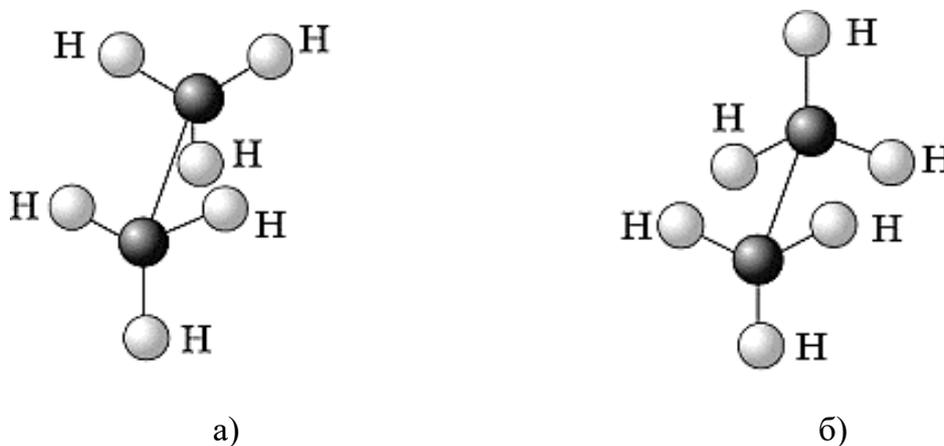


Рис. 14. Конформации этана заслоненная (а) и заторможенная (б)

В заторможенной форме этана имеется несобственная ось вращения S_6 .

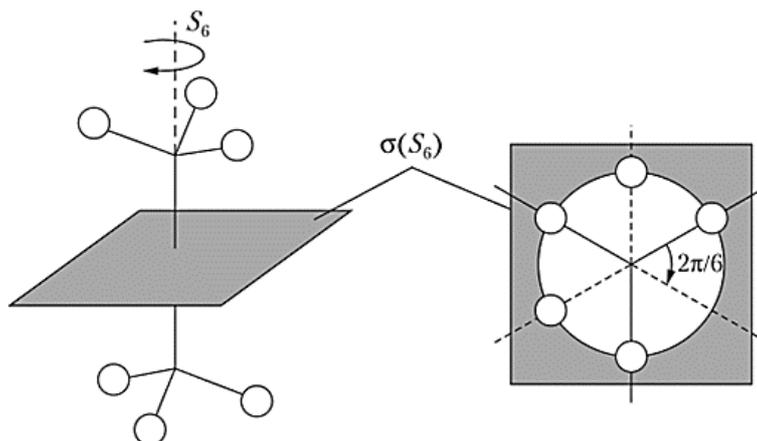


Рис. 15. Симметрия молекулы этана

Такие молекулы, как H_2O , NH_3 (см. рис. 5), вообще не имеют зеркально-поворотной оси. Рассмотрим набор $S_6^1, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, S_6^6$ для заторможенной структуры этана (рис. 16).

$$\begin{aligned}
 S_6^1 & - \text{нельзя записать каким-либо другим образом,} \\
 S_6^2 & = C_6^2 \sigma^2 = C_3, \\
 S_6^3 & = S_2 = i \text{ (ось } S_2 \text{ всегда равна } i\text{),} \\
 S_6^4 & = C_3^2, \\
 S_6^5 & - \text{нельзя записать каким-либо иным образом,} \\
 S_6^6 & = E.
 \end{aligned}$$

Полный набор для данного случая обычно записывают так:

$$S_6 \quad C_3 \quad i \quad C_3^2 \quad S_6^5 \quad E .$$

Если n нечетное, то S_n^m приводит к набору:

$$S_n, S_n^2, S_n^3, S_n^4, \dots, S_n^{2n} .$$

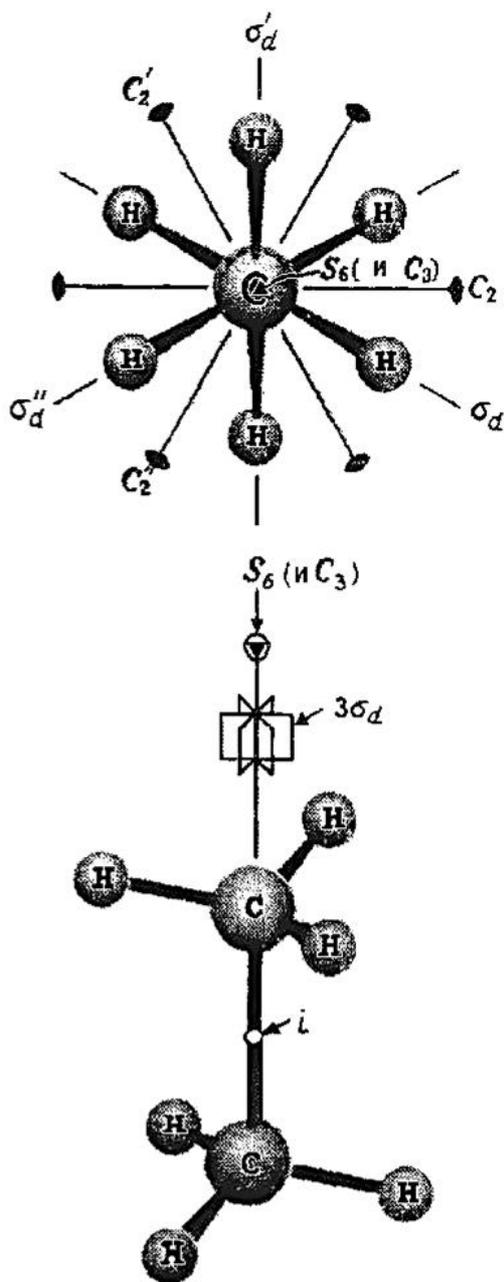
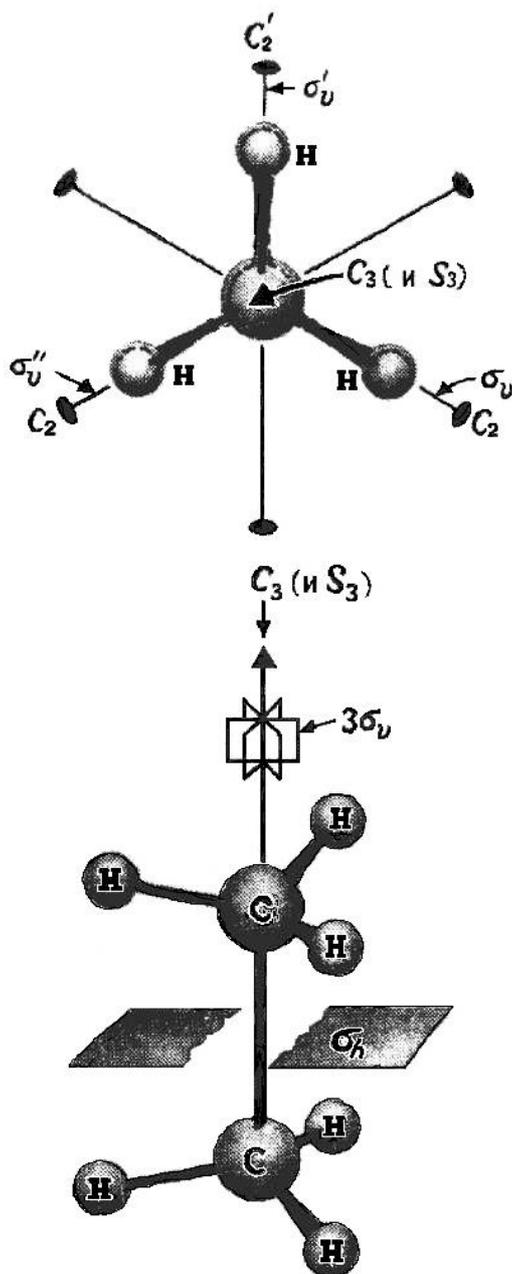


Рис. 16. Заторможенная конфигурация этана

S_n при нечетном n соответствует C_n и перпендикулярной ей σ . Отметим, что операция S_n^n , если n нечетное, эквивалентна

$$C_n^n \sigma^n = C_n^n \sigma = \sigma.$$

В качестве примера рассмотрим S_3 , которая имеется в затенённой конфигурации этана (рис. 17). С этой осью связано шесть операций:



$$\begin{aligned}
 &S_3^1, \\
 &S_3^2 = C_3^2, \\
 &S_3^3 = \sigma_h \text{ (ось } S_2 \text{ всегда} \\
 &\text{равна } i), \\
 &S_3^4 = C_3^1, \\
 &S_3^5, \\
 &S_3^6 = E.
 \end{aligned}$$

Рис. 17. Заторможенная конфигурация этана

Таким образом, оси S_3 соответствуют ось C_3 и горизонтальная зеркальная плоскость σ_h . В этом случае, прежде всего, должно существовать отражение, приводящее к конфигурации, эквивалентной исходной (поскольку для данной молекулы существует σ). Далее вращение вокруг C_3 должно давать конфигурацию, соответствующую S_3^1 . Поскольку S_3^1 – операция симметрии молекулы, конфигурация после вращения вокруг C_3 должна быть эквивалентной исходной, и, таким образом, C_3

действительно существует. Вообще для любой операции S_n (при нечетном n) C_n также является операцией симметрии.

5. Центр симметрии i – это точка, через которую производят операцию инверсии. Инверсия состоит в соединении любой рассматриваемой точки объекта с центром симметрии и продолжении этой прямой за центр симметрии на такое же расстояние. При этом в полученной точке должен находиться эквивалентный элемент объекта.

Центр симметрии расположен в точке пересечения оси S_2 и плоскости σ_h :

$$i \equiv S_2 = C_2 \sigma_h.$$

Молекула имеет центр симметрии, или центр инверсии, если каждый её атом при движении по прямой линии, проходящей через этот центр, встретит на равном расстоянии от центра по другую его сторону такой же атом. Если атом кислорода a иона гипонитрита (рис. 18) движется через центр инверсии, он встретит другой атом кислорода b . То же должно произойти с обоими атомами азота.

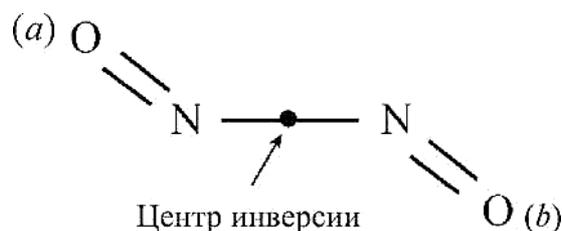


Рис. 18. Центр инверсии иона гипонитрита

Центр симметрии имеют такие геометрические фигуры, как шар, куб, правильный октаэдр (рис. 19), и такие молекулы, как бензол (см. рис. 8,в), SF_4 (см. рис 12), CO_2 (рис. 20).

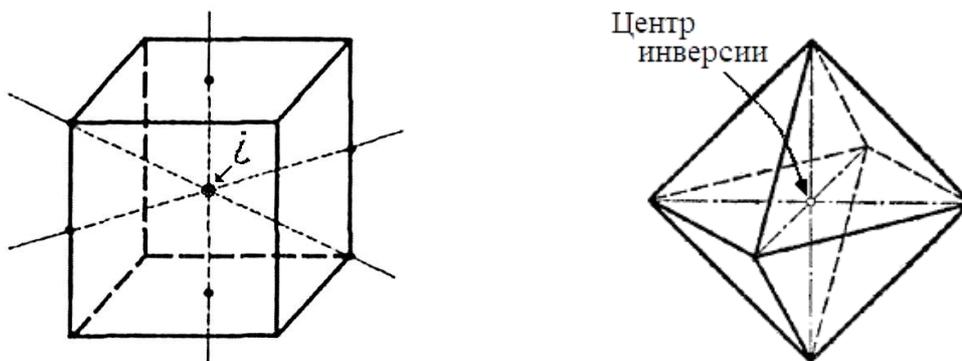


Рис. 19. Центр инверсии куба и правильного октаэдра

В линейной молекуле CO_2 плоскость симметрии проходит через ядро атома углерода, которое и является центром симметрии. Линейными несимметричными молекулами являются N_2O , HCl и HCN , представленные на рис. 21. Подобные молекулы не имеют никакого элемента симметрии.

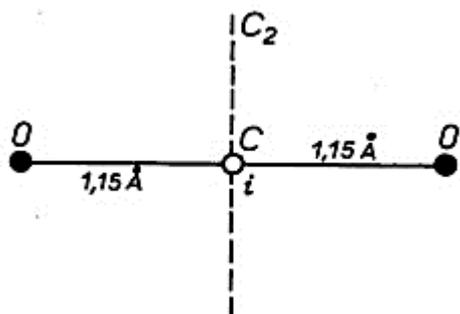


Рис. 20. Центр инверсии молекулы CO_2

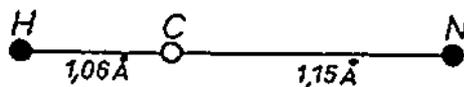


Рис. 21. Несимметричная молекула HCN

Нелинейным (треугольным) расположением характеризуется большинство молекул (H_2O , SO_2 , H_2S , O_3 и др.), которые имеют одну двухкратную ось симметрии и одну плоскость симметрии. На рис. 22 представлена молекула воды, чья двухкратная ось проходит через ядро атома кислорода и имеет направление высоты в треугольнике $\text{H}-\text{O}-\text{H}$; ее плоскость симметрии проходит через точку O и располагается перпендикулярно оси атомов водорода. Центра симметрии эти молекулы, как и, например, NH_3 , CH_4 (см. рис. 4 и 13), не имеют.

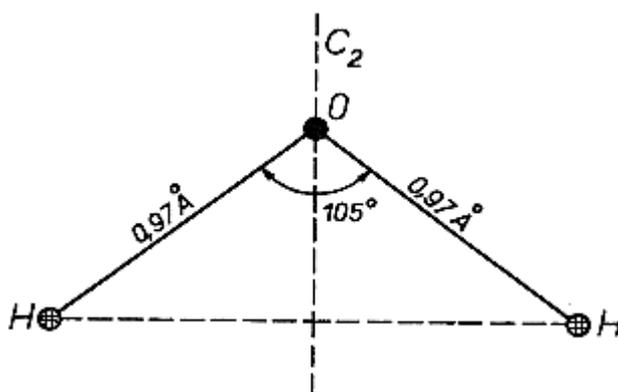


Рис. 22. Отсутствие центра инверсии в молекуле H_2O

Если мы поместим центр симметрии в начало системы координат, то соответствующая этому элементу симметрии операция будет

состоять в изменении координат каждого атома (x, y, z) на координаты $(-x, -y, -z)$. Таким образом, для операции инверсии имеем

$$i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}; \quad \text{дважды: } i \cdot i = i \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix};$$

в общем виде:

$$i^k = i \quad (k - \text{четное}),$$

$$i^k = E \quad (k - \text{нечетное}),$$

т.е. только одна операция является определённой. Атомы должны находиться в centrosymmetric парах за исключением центрального.

Основные понятия, которые были использованы при рассмотрении операций и элементов симметрии, отражены в табл. 1.

Таблица 1. Элементы и операции симметрии

Операция симметрии	Элемент симметрии	Обозначение	Пример
Тождественное преобразование	—	E	Все молекулы
Отражение	плоскость	Σ	H_2O , BF_3
Инверсия	точка (центр симметрии)	i	$\text{Cl}_2\text{B-BCl}_2$
Собственное вращение	ось	C_n	NH_3 , H_2O
Несобственное вращение (поворот на $2\pi/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси)	ось и плоскость	S_n	Этан

2.2. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Объекты (в частности молекулы) классифицируются в соответствии с их элементами симметрии путём объединения в группы. Совокупность элементов (операций) симметрии, характерных для данной молекулы, образует ее точечную группу симметрии. Точечной она называется потому, что какие бы операции симметрии не совершали с данным телом, по крайней мере одна точка остается неподвижной. Существуют две системы символов. При рассмотрении индивидуальных молекул чаще употребляются точечные группы по системе Шёнфлиса, однако при изучении кристаллов – почти исключительно пространственные группы (Международная система Германа – Могена).

В данном пособии кристаллы не рассматриваются, и, следовательно, речь пойдёт только о системе Шёнфлиса. В точечных группах все элементы симметрии проходят через фиксированную точку или начало координат. Все существующее множество точечных групп можно свести к 10 основным типам.

1. Группы C_1 , C_s , C_i . В этих группах обозначение группы и элемента совпадают – C_1 . Если молекула несимметрична, она принадлежит к группе C_1 (элемент E) (рис. 23). Если имеются элементы E и зеркальная плоскость симметрии σ , молекула принадлежит к точечной группе C_s (рис. 24), если E и инверсия i – группа C_i (например, мезовинная кислота, рис. 25).

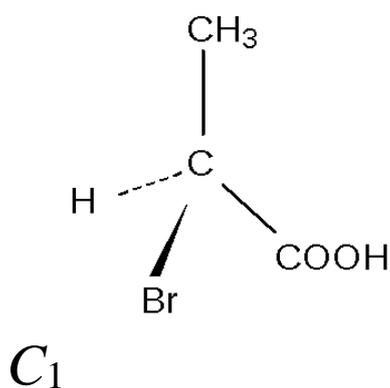


Рис. 23. Пример несимметричной молекулы (группа C_1)

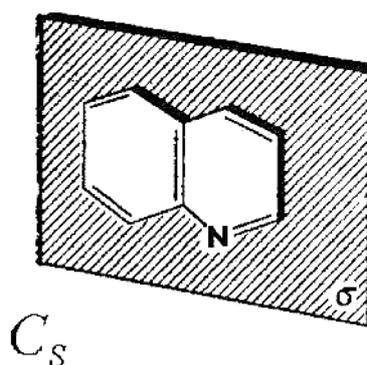


Рис. 24. Группа симметрии C_s

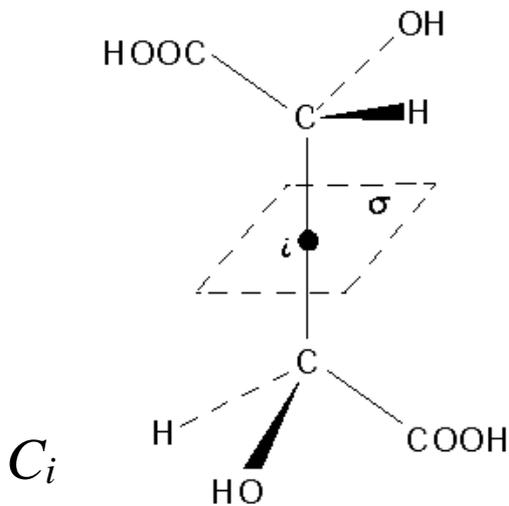


Рис. 25. Симметрия молекулы мезовинной кислоты

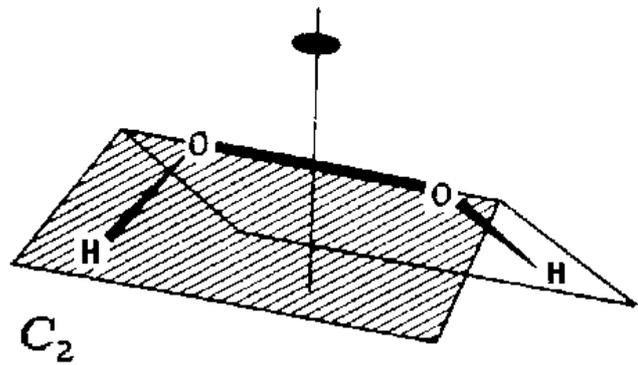
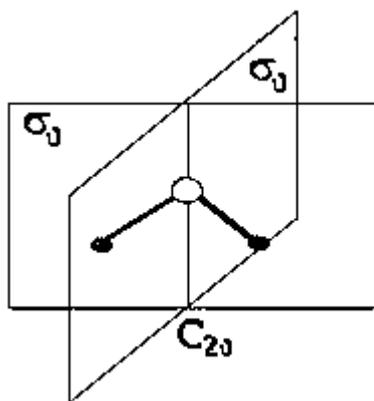


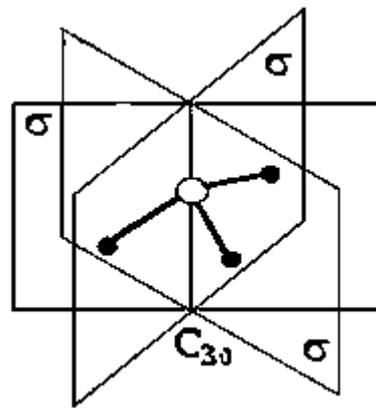
Рис. 26. Молекула перекиси водорода (C_2)

2. Группы C_n , где $n > 1$. В этих группах также имеет место совпадение обозначений групп и элементов. Их образуют элементы симметрии E и C_n . (например, перекись водорода, рис. 26).

3. Группы C_{nv} , где $n > 1$ – элементы E , C_n и n вертикальных зеркальных плоскостей σ_v . Например, молекула воды, содержит только одну ось вращения и две плоскости σ_v (E , C_2 , σ_v , σ_v'), – группа C_{2v} , молекула аммиака (E , C_3 , σ_v , σ_v' , σ_v'' или E , C_3 , $3 \sigma_v$) – группа C_{3v} (рис. 27).



а)



б)

Рис. 27. Представители группы симметрии C_{2v} – молекула воды (а) и группы C_{3v} – аммиак (б)

4. Группы C_{nh} ($n > 1$) – элементы E , C_n и горизонтальная зеркальная плоскость σ_h , перпендикулярная оси вращения C_n (рис. 28).

Группа C_{2h} автоматически имеет элемент i . Геометрическая фигура конус принадлежит к группе $C_{\infty h}$, следовательно двухатомные гетероядерные молекулы принадлежат к группе $C_{\infty h}$.

5. Группы D_n – элементы E , C_n и n осей C_2 , перпендикулярных C_n . На рис. 29 показан объект с D_6 – молекула одного из металлоценов.

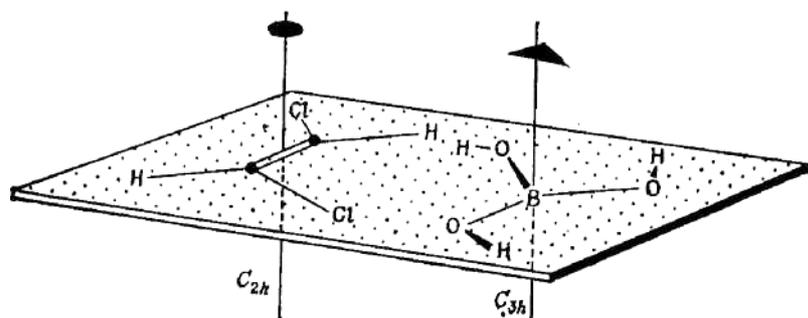


Рис. 28. Группы C_{2h} ($C_2H_2Cl_2$ – дихлорэтан) и C_{3h} (H_3BO_3 – борная кислота)

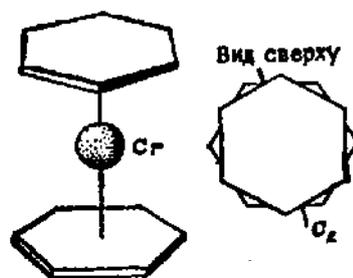


Рис. 29. Группа симметрии D_6

6. Группы D_{nh} – это группа D_n плюс σ_h , перпендикулярная оси C_n (рис. 30). Эта группа имеет и n вертикальных зеркальных плоскостей. Плоская молекула BF_3 – группа D_{3h} , бензол – D_{6h} . Геометрическая фигура цилиндр входит в группу $D_{\infty h}$, следовательно двухатомные гомоядерные молекулы принадлежат к группе $D_{\infty h}$.

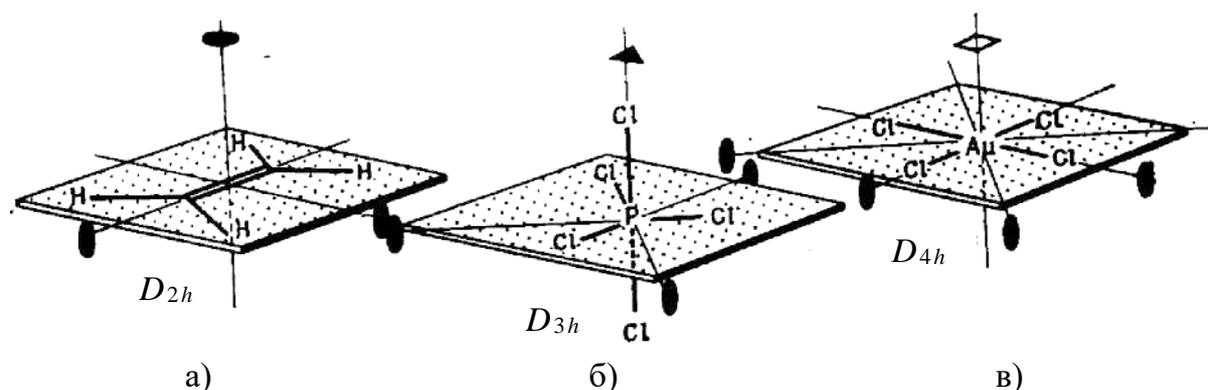


Рис. 30. Группы симметрии D_{nh} :

а – D_{2h} (молекула этана); б – D_{3h} (молекула PCl_5); в – D_{4h} (молекула $AuCl_4$)

7. Группы D_{nd} – это группа D_n плюс плоскости σ_d , в которых находится главная ось C_n , но нет ни одной из перпендикулярных осей C_2 (рис. 31). Шахматная (заторможенная) конформация этана (см. рис. 16) – группа D_{3d} .

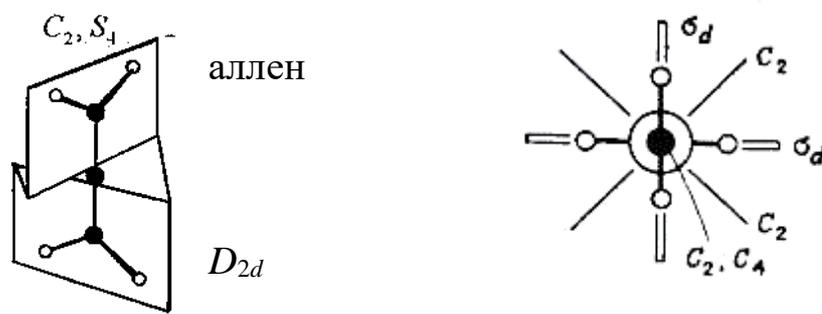


Рис. 31. Пример молекулы группы D_{nd}

8. Кубические группы T , O и их производные (рис. 32). У объектов этих групп имеется более чем одна главная ось симметрии. Например, в молекуле метана CH_4 имеют место четыре равноценные оси C_3 . Среди кубических выделяются тетраэдрические группы T , T_d , T_h и октаэдрические группы O , O_h . Группа T_d представляет собой правильный тетраэдр, группа O_h – правильный октаэдр. Если объект имеет вращательную симметрию тетраэдра или октаэдра, но не имеет ни одной плоскости σ , то он принадлежит группам T или O соответственно. В группу T_h входят объекты, обладающие характеристиками группы T и центром инверсии i .

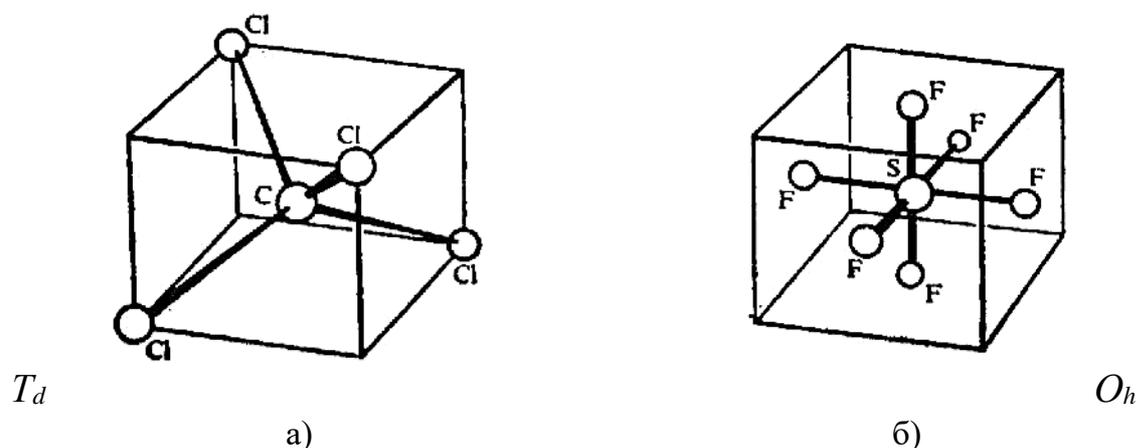


Рис. 32. Молекулы групп T_d (CCl_4) (а) и O_h (SF_6) (б)

9. Группа полного вращения R_3 – сферический объект. В эту группу входят атомы, ни одна молекула не принадлежит к этой группе.

10. Группы S_n (иногда такие группы отдельно не выделяются). Объекты этих групп характеризуются наличием элементов симметрии S_n .

2.3. ПОРЯДОК КЛАССИФИКАЦИИ МОЛЕКУЛ ПО ТОЧЕЧНЫМ ГРУППАМ

Для классификации молекул по группам симметрии можно использовать следующий порядок, который подходит для подавляющего числа молекул, исключение составляют лишь молекулы, обладающие сферической симметрией:

1. Определить принадлежность молекулы к непрерывным точечным группам – $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$.

2. Определить наличие в молекуле нескольких осей, порядок которых выше второго; если эти оси имеются, то молекула относится к одной из кубических групп – T_d , O_h ; если молекула не содержит таких осей, то ее группа симметрии будет C_i , C_1 , C_s .

3. Определить наличие в молекуле одной зеркально-поворотной оси S_n (n – четное число); если такая ось имеется, то молекула будет принадлежать к группе симметрии S_n .

4. Определить наличие в молекуле оси симметрии n -го порядка C_n

5. Если в молекуле нет осей C_2 , перпендикулярных оси C_n , но

- есть плоскость σ_h , то группа симметрии C_{nh} .
- есть плоскость σ_v , то группа симметрии C_{nv} .
- и нет никаких плоскостей симметрии, то группа симметрии C_n .

6. Если в молекуле есть n осей C_2 , перпендикулярных оси C_n , и при этом же

- есть плоскость σ_h , то группа симметрии D_{nh} .
- есть n плоскостей σ_d , то группа симметрии D_{nd} .
- нет никаких плоскостей симметрии, то группа симметрии D_n .

2.4. ПРОСТЫЕ СВОЙСТВА СИММЕТРИИ

Дипольный момент. Различный характер распределения химического заряда в молекуле позволяет разделить молекулы на две основные группы – полярные и неполярные. К полярным относятся молекулы, обладающие электрическим дипольным моментом. Электрический дипольный момент молекулы является важной характеристикой химического соединения, поскольку дает представление о распределении зарядов и электронной плотности в молекуле, т. е. о полярности

самой молекулы и ее химических связей. На основе экспериментальных значений дипольных моментов молекул и принципа векторной аддитивности дипольных моментов связей возможно определение симметрии. Дипольный момент связи (μ) – это векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положительного и отрицательного зарядов в электрически нейтральной системе. Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают дипольный момент молекулы. Молекулы с отличным от нуля дипольным моментом называются полярными.

Поскольку при операциях симметрии молекула переходит сама в себя, дипольный момент молекулы должен быть инвариантным относительно операции симметрии молекулы. Это значит, что при операции симметрии молекулы её дипольный момент должен сохраняться. Руководствуясь этим принципом, можно устанавливать, является ли молекула полярной, и как может быть направлен вектор дипольного момента относительно системы ядер.

Если молекула имеет ось симметрии, то дипольный момент должен быть направлен вдоль этой оси. Если молекула имеет центр инверсии, то дипольный момент должен быть равен нулю. Если молекула обладает зеркально – поворотной осью (S_2 или S_n), то дипольный момент должен одновременно располагаться в горизонтальной плоскости симметрии (σ_h) и вдоль оси симметрии (C_n). Это возможно, если дипольный момент молекулы равен нулю. Таким образом, собственным дипольным моментом обладают только молекулы, принадлежащие к группам C_n , C_{nv} , C_s , C_1 . В этих группах нет переворачивания вверх или вниз (как это имеет место, например, в группах C_{3h} , D и др.). Например, молекулы CO_2 и H_2O могут иметь симметричное или несимметричное линейное или изогнутое строение. Эксперимент показывает, что дипольный момент CO_2 равен нулю. Это указывает на то, что молекула углекислого газа – симметричная линейная; у молекулы воды имеется же явно выраженный дипольный момент, следовательно она изогнута, так как не может быть несимметричной линейной. Молекула бензола не может иметь дипольный момент, а направление дипольного момента хлорбензола проходит через атом хлора и центр молекулы.

Оптическая активность – это способность среды (кристаллов, растворов, паров вещества) вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через неё оптического излучения (света). В 1905 г. В. Фойгт сформулировал общее правило: оптически активная молекула не должна иметь зеркально-поворотную ось S_n и, в частности, плоскость симметрии $\sigma = S_1$ и центр симметрии $i = S_2$. Оптически активные молекулы могут иметь симметрию C_n и D_n . Так, молекула может вращать плоскость поляризованного света, если только она обладает свойством хиральности (термин пришел из древне-греческого χείρ – «рука»). Хиральные фигуры существуют в виде двух зеркально равных форм – энантиомеров (один называется «правым», другой «левым»). Каждый энантиомер является зеркальным отображением своей пары (если их разместить в пространстве соответствующим образом), однако его нельзя совместить с ней путём любых перемещений в пространстве. Это хорошо видно на примере рук, если их расположить ладонями друг к другу, они будут зеркальными отображениями, но их невозможно совместить друг с другом.

Таким образом, основным условием оптической активности вещества (на молекулярном или кристаллическом уровнях) является то, чтобы структура данной молекулы или кристалла не была совместимой со своим зеркальным изображением. Это свойство непосредственно связано с конкретным типом симметрии молекул или кристалла. Только отсутствие центра, плоскости и переменных осей симметрии у молекулы или кристалла приводит к оптической активности последних. Молекулярные структуры, обладающие оптической активностью, называются асимметрическими. Отсутствие у асимметричных молекул перечисленных элементов симметрии допускает существование энантиоморфных молекул, соотносящихся между собой как правая и левая рука. Второе условие оптической активности связано с количественным соотношением в смеси двух энантиоморфных молекул: правых (D) и левых (L). Если в смеси присутствует одинаковое количество L- и D-форм данной молекулы, то никакого оптического вращения наблюдаться не будет.

Чаще всего органические оптически активные молекулы содержат один или более асимметрических атомов углерода, который связан с четырьмя различными заместителями, расположенными в вершинах

тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. Наличие в молекуле асимметрических атомов углерода – наиболее распространенный вид асимметрии.

В жидкой и газовой фазе молекулы движутся хаотично. Те молекулы, отсутствие оптической активности в которых обусловлено наличием плоскости симметрии, очень редко ориентированы таким образом, чтобы плоскость поляризации света совпадала с плоскостью симметрии. При такой ориентации молекула не вращает плоскость поляризации, но все остальные молекулы, не ориентированные таким образом, вращают плоскость поляризации, даже не будучи хиральными. Но в целом «чистого» вращения не наблюдается, так как в массе молекулы ориентированы беспорядочно, и если одни молекулы вращают плоскость поляризации света, то другие молекулы, встречающиеся на пути светового пучка, вращают ее в противоположную сторону. В результате суммарное вращение равно нулю, хотя каждая отдельная молекула может вращать плоскость поляризации света. Однако в случае хиральных молекул (если только они не составляют рацемическую смесь, т.е. смесь равных количеств энантиомеров одного вещества) противоположная ориентация отсутствует и наблюдается «чистое» вращение.

В молекулах с внутренним свободным вращением (этан, H_2O_2) возможны оптически активные конформации, но они присутствуют в жидкости в равных количествах, и газ или раствор в целом оптически неактивны.

Симметричные свойства орбиталей. При рассмотрении симметрии орбиталей необходимо учитывать знак ψ -функции. s -орбитали принадлежат к группе R_3 , p -орбитали антисимметричны в перпендикулярной плоскости и не имеют центра инверсии i , d -орбитали имеют i .

2.5. ГРУППОВОЕ УМНОЖЕНИЕ

Произведение любых двух операций симметрии, определяемое как их последовательное применение, будет операцией симметрии. Поэтому произведение операций C_2 и σ_v' , производимых над молекулой симметрии C_{2v} (например H_2O), – это σ_v (напомним, что ось C_2 является осью z , молекула лежит в плоскости yz , а плоскость yz есть плоскость σ_v'):

$$C_2 \cdot \sigma_v' = \sigma_v.$$

Вместо термина «произведение» описанную операцию обычно характеризует термин «комбинация». Порядок записи операций (т.е. слева направо) противоположен порядку, в котором они выполняются. В приведенном примере операция σ_v' осуществляется первой, а затем следует операция C_2 , что дает тот же самый результат, что и операция σ_v . В большинстве случаев конечный результат зависит от порядка выполнения операций, но бывают исключения. Если результат двух операций не зависит от порядка их выполнения, например

$$C_2 \cdot \sigma_v' = \sigma_v' \cdot C_2,$$

говорят, что два элемента симметрии C_2 и σ_v' коммутируют.

Операции симметрии могут быть рассмотрены с помощью теории групп. Для того чтобы совокупность элементов образовывала математическую группу, должны выполняться следующие условия:

1. Комбинация любых двух элементов и квадрат любого элемента должны давать элемент этой же группы. Если возвести в квадрат элемент точечной группы C_{2v} или взять все возможные комбинации элементов этой группы, то опять же получится элемент, принадлежащий к группе C_{2v} . В отличие от умножения в обычной арифметике не нужно забывать о последовательности выполнения операций в комбинации.

2. Одна из операций группы должна коммутировать со всеми другими и оставлять их без изменения. Таким элементом является тождественное преобразование:

$$E \cdot \sigma_2 = \sigma_2 \cdot E = \sigma_2.$$

3. Должен выполняться ассоциативный закон умножения, т.е.:

$$(XY)Z = X(YZ).$$

Результат комбинации трех элементов должен быть тем же самым, если первый элемент комбинируется с произведением двух других, т.е. $[\sigma_v(C_2\sigma_v)]$ или если произведение двух первых комбинируется с последним элементом, т.е. $[(\sigma_v C_2) \sigma_v']$.

4. Каждый элемент должен иметь обратный элемент, который также является элементом группы. Таким образом, для каждой операции симметрии должна существовать операция, устраняющая результат действия первой операции. Для любой зеркальной плоскости обратным элементом должна быть идентичная зеркальная плоскость, т.е. $\sigma \cdot \sigma = E$. Для собственного вращения C_n^m обратным элементом является C_n^{n-m} ,

$$C_n^m \cdot C_n^{n-m} = E.$$

Если A имеет обратный элемент B , тогда $AB = BA = E$. Если B противоположен A , то и A противоположен B . Вообще элемент, обратный элементу A , можно записать как A^{-1} .

Элементом, обратным элементу C_3 , является элемент C_3^2 :

$$C_3 C_3^2 = C_3^2 C_3 = E.$$

Таблица всех комбинаций называется таблицей группового умножения.

В табл. 2 приведен пример группового умножения для группы C_{3v} .

Таблица 2. Таблица умножения для точечной группы C_{3v} .

R	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E

Поскольку простое умножение, как правило, не является коммутативным, необходимо придерживаться определенного порядка умножения. Обычно принимают, что операция осуществляется в следующем порядке: элемент столбца умножается на элемент строки, т.е. если мы записываем произведение как CR , где C относится к столбцу, а R – к строке, то мы берем сначала элемент столбца, а затем элемент строки.

2.6. МАТРИЦА КАК СПОСОБ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ

В математике матрицей называют квадратную или прямоугольную таблицу чисел или функций следующего общего вида:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{2n} \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{mn} \end{bmatrix},$$

где первый индекс указывает номер строки (в матрице A – m строк), а второй индекс – номер столбца (n столбцов).

Квадратные скобки указывают на то, что это матрица, а не детерминант (от лат. *determinans* определяющий, – определитель, выражение составленное из матрицы, с помощью которого находят решение линейных систем уравнений). Если $m = n$, т.е. число строк равно числу столбцов, матрица называется квадратной. Бывают случаи, когда $n = 1$, а $m > 1$. Такие матрицы называют матрицами-столбцами.

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_m \end{bmatrix}$$

Элемент квадратной матрицы вида a_{11} , a_{22} , a_{33} называется диагональным элементом, а другие элементы носят название недиагональных. Если все недиагональные элементы равны нулю, матрица называется диагонализированной, или диагональной. Если каждый диагональный элемент квадратной матрицы равен единице, а недиагональные элементы равны нулю, матрица называется единичной. Важная характеристика квадратной матрицы, след или характер, представляет собой

просто сумму диагональных элементов. Матрицы можно складывать, вычитать, делить и умножать, используя соответствующие правила матричной алгебры.

В зависимости от физического смысла задачи используют различные способы умножения матриц. Рассмотрим один из них – умножение матриц «строка на столбец». Пусть есть две матрицы A и B :

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad B = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix},$$

тогда матрица C будет называться произведением матриц A и B :

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}$$

Закон умножения имеет смысл только в случае, когда число столбцов матрицы A равно числу строк матрицы B .

Пример,

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad B = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned} C = A \cdot B &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \\ 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 & 1 \cdot 0 + 0 \cdot (-1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

Однако, $A \cdot B \neq B \cdot A$

Так:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}.$$

Но:

$$\begin{bmatrix} 0 & 2 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -2 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Как ранее было отмечено, E , σ , i , C_n , S_n описывают симметрию объектов. Каждую из этих операций можно описать матрицей.

Рассмотрим точку R с координатами x , y и z равными 1 (рис. 33) и соответствующими проекциями точки на эти оси. Тождественное преобразование над этой точкой приводит к новому набору координат, который ничем не отличается от старого.

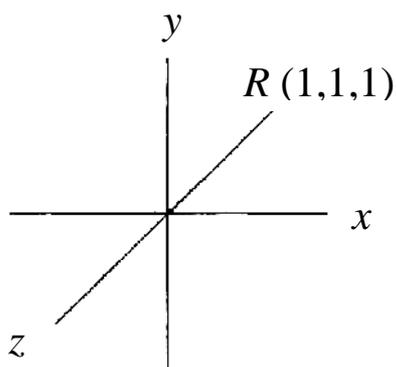


Рис. 33. Точка в декартовой системе координат

Данную операцию описывает матрица:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix}$$

Умножение матриц дает:

$$\begin{aligned} X &= X' \\ Y &= Y' \\ Z &= Z' \end{aligned}$$

Говорят, что эта единичная матрица является представлением тождественного преобразования.

Таким образом, каждой операции симметрии данной точечной группы сопоставляется характеризующая эту операцию квадратная матрица. Рассмотрим молекулу C_{3v} с центральным атомом S_N и тремя атомами S_A , S_B , S_C (рис.34). При операции σ_v

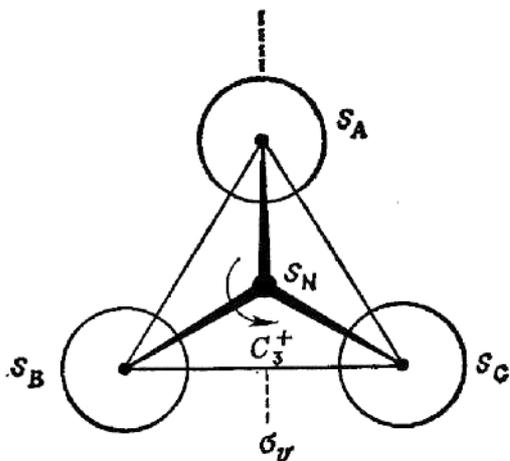


Рис. 34. Молекула группы симметрии C_{3v} .

$$(S_N, S_A, S_B, S_C) \leftarrow (S_N, S_A, S_C, S_B).$$

Такую трансформацию можно выразить, используя матричное умножение, т.е. можно найти матрицу $D(\sigma_v)$ такую, что

$$(S_N, S_A, S_C, S_B) \leftarrow (S_N, S_A, S_B, S_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Матрица $D(\sigma_v)$ называется представлением операции σ_v .

Представление операции C_3^- – матрица $D(C_3^-)$:

$$(S_N, S_C, S_A, S_B) \leftarrow (S_N, S_A, S_B, S_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Представление операции C_3^+ – матрица $D(C_3^+)$:

$$(S_N, S_B, S_C, S_A) \leftarrow (S_N, S_A, S_B, S_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Представление операции E :

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Для $D(\sigma_v')$:

$$(S_N, S_C, S_B, S_A) \leftarrow (S_N, S_A, S_B, S_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Для $D(\sigma_v'')$:

$$(S_N, S_B, S_A, S_C) \leftarrow (S_N, S_A, S_B, S_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Для произведения $D(\sigma_v) \cdot D(C_3^+)$ имеем:

$$D(\sigma_v) \cdot D(C_3^+) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = D(\sigma_v'),$$

т.е. $D(\sigma_v') = D(\sigma_v) \cdot D(C_3^+)$, что совпадает с $\sigma_v' = \sigma_v \cdot C_3^+$.

Полная таблица группового умножения воспроизводится алгебраическим умножением матричных представлений.

Представлением группы же называют всякую совокупность матриц, которые подчиняются таблице группового умножения. Иными словами, представление групп – это набор матриц, который показывает каким образом при операциях группы преобразуются функции (или множество функций).

Каждая точечная группа обладает характерным для нее набором элементов симметрии и своей таблицей умножения.

Набор из шести матриц является матричным представлением группы C_{3v} , и табл. 2 можно построить алгебраически. Элементы S_N , S_A , S_B , S_C называются базисом (в данном случае он четырехмерный, что приводит к четырехмерным матрицам; например, для метана (группа T_d) базис также четырехмерный).

Если для нашего примера сложить диагональные элементы (на главной диагонали) матричных представлений, то получится:

$$\chi = \begin{array}{cccccc} & D(E) & D(C_3^+) & D(C_3^-) & D(\sigma_v) & D(\sigma_v') & D(\sigma_v'') \\ & 4 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2 \end{array}$$

Сумма диагональных элементов матричного представления операции симметрии называется характером χ данной операции. Операции с одинаковым χ относятся к одному классу. Характер операции $\chi(g_i)$ зависит от базиса. Характеры разных классов могут быть одинаковыми.

В качестве базиса можно взять единственный атом S_N , любая операция симметрии будет сводиться к $S_N \leftarrow S_N$, представление любой операции $S_N = S_N \cdot 1$, где 1 можно рассматривать как матрицу, характеры всех представлений $\chi = 1$. Это представление практически неинформативно и называется недоверительным представлением группы (все элементы выражены единицей).

2.7. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Каждая группа может иметь бесчисленное множество представлений, которые могут отличаться друг от друга как размерностью своих матриц, так и видом матричных элементов. При этом существуют определенные правила, которые позволяют переходить от одного представления, т.е. от одного набора квадратных матриц, к другому. Если подобрать преобразование, упрощающего вид исходных матриц, становится невозможным, то представление, включающее в себя эти матрицы, называют неприводимым. Число неприводимых представлений для всех групп симметрии с конечным числом элементов конечно.

Все матричные представления операций симметрии группы C_{3v} имеют блок-диагональную форму (т.е. вся матрица может быть разбита на блоки меньших матриц без недиагональных элементов между блоками):

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & & & \\ 0 & & & \\ 0 & & & \end{bmatrix},$$

и операции симметрии никогда не перемешивают S_N с другими функциями базиса S_A, S_B, S_C , т.е. центральный атом играет особую роль в симметрии в данном базисе. Четырехмерное представление может быть подразделено на два независимых базиса (один – с одним членом, другой – с тремя). Они обозначаются $D^{(1)}$ и $D^{(3)}$ и заменяют $D^{(4)}$. Недоверительное представление $D^{(1)}$ дальше подобным образом не может быть приведено и является неприводимым представлением. Трехмерное представление:

$D(E)$	$D(C_3^+)$	$D(C_3^-)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v')$	$D(\sigma_v'')$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
$\chi = 3$	0	0	1	1	1

Неприводимые представления обозначаются: А – одномерные, Е – двумерные (не путать с идентичностью), Т – трехмерные; В – одномерные представления, характер которых равен -1 , причем характер этот соответствует операции C_n , где C_n – главная ось симметрии.

Списки характеров всех возможных неприводимых представлений различных групп называются таблицами характеров. Таблица характеров – это двумерная таблица, строки которой соответствуют неприводимым представлениям группы, а столбцы которой соответствуют классам сопряженности элементов группы. Элементы матрицы состоят из характеров, следов матриц, представляющих группу элементов класса столбца в определяемом строкой представлении группы. Они уже составлены для множества групп, и ими надо только уметь пользоваться, так как именно они представляют собой наиболее интересный источник информации. Каждая цифра в таблице характеров представляет собой характер матрицы для операции, чьим представлением она является. Для матрицы 1×1 характер и матрица совпадают. Для каждого неприводимого представления имеется своя строка.

Согласно теореме теории групп (без доказательства): «Число неприводимых представлений равно числу классов».

Число неприводимых представлений сравнительно мало. В таблицы характеров могут включаться неприводимые представления преобразования координат и их квадратичных форм, а также вращение относительно осей x , y , z как дополнительная информация.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятия элемент и операция симметрии.
2. Элементы симметрии 1 и 2 рода.
3. Операции симметрии. Основные виды.
4. Условия симметрии молекулы.
5. Перечислите пять типов элементов симметрии, используемых для описания симметрии молекул.
6. Операция идентичности.
7. Операция вращения вокруг оси симметрии.
8. Определение порядка оси вращения.
9. Ось вращения молекулы высшего порядка.

10. Операция отражения в плоскости симметрии.
11. Несобственное вращение n -го порядка.
12. Отличия несобственных осей вращения четного и нечетного порядков.
13. Конформация молекул (на примере молекулы этана).
14. Операция инверсии относительно центра симметрии.
15. Условия возникновения центра симметрии в молекуле.
16. Какие группы симметрии называют точечными?
17. Перечислите основные типы точечных групп.
18. Алгоритм классификации молекул по точечным группам.
19. В чем разница между дипольным моментом связи и дипольным моментом молекулы?
20. Как связан дипольный момент с симметрией молекул?
21. Оптическая активность среды.
22. Какие молекулы называют энантиомерами?
23. Основные условия оптической активности вещества.
24. Почему не бывает «чистого» вращения плоскости поляризации?
25. В каких случаях выполняют групповое умножение операций симметрии?
26. Условия для образования математических групп операций симметрии.
27. Для чего нужны таблицы группового умножения?
28. Что такое матрица? Строение матрицы.
29. Как осуществляют умножение матриц?
30. Использование матриц для описания операций симметрии.
31. Матричное представление группы.
32. Неприводимое представление группы.
33. Для чего нужна таблица характеров?

Глава 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

3.1. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ

Общие представления о строении молекул как о системах положительно заряженных ядер и электронных облаков различной плотности, а также законы симметрии молекул приводят к выводу о возможности неравномерного распределения электрического заряда в молекуле, в целом электрически нейтральной. При равномерном распределении электрических зарядов по всему объему молекулы электрический центр тяжести всех положительных частиц совпадает с электрическим центром тяжести отрицательных частиц; в этом случае молекула является неполярной. Когда электронное облако концентрируется в молекуле у одного из атомов, то центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в ней не совпадают. Хотя молекула в целом остается электронейтральной, так как число положительных зарядов в ней равно числу орбитальных электронов, но из-за несовпадения электрических центров тяжести в ней возникают два электрических полюса: положительный и отрицательный. Такие молекулы называются полярными. Внешние проявления такой неравномерности и обуславливают электрические свойства молекул. При этом конкретное распределение электрического заряда по объёму молекулы большого значения не имеет, важно лишь положение центра тяжести положительных и отрицательных зарядов. Эти центры могут совпадать друг с другом (например у высокосимметричных молекул) или не совпадать. Таким образом, в свободном состоянии молекулы могут быть полярными и неполярными. Всё это подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

Расстояния между электрическими центрами тяжести противоположных зарядов и величина этих зарядов у разных молекул различны, в связи с чем различна и их полярность, которая характеризуется дипольным моментом молекулы. Молекула же представляет собой диполь, т.е. систему из двух одинаковых по величине разноименных электрических зарядов $-q$ и $+q$, расположенных на некотором расстоя-

нии r друг от друга. За меру полярности принимается величина дипольного момента $\vec{\mu}$, который представляет собой произведение заряда q на расстояние r , т. е.

$$\vec{\mu} = q r.$$

У неполярных молекул дипольный момент равен нулю, так как при совпадении электрических центров тяжести расстояние r между зарядами равно нулю. У полярных молекул дипольный момент больше нуля.

Дипольный момент $\vec{\mu}$ – это вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному (рис. 35). Измеряется дипольный момент в кулонах на метр (Кл·м); внесистемная единица – дебай (Д; названа в честь голландского учёного П. Дебая):

$$1 \text{ Д} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$$

Дипольный момент $\vec{\mu}$ можно рассчитать для любого распределения точечных зарядов q_i , полный заряд которых равен нулю:

$$\vec{\mu} = \sum_i (q_i r_i)$$

где \vec{r}_i – радиус вектор из начала координат к заряду q_i .

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_x &= \sum_i (q_i x_i); \\ \vec{\mu}_y &= \sum_i (q_i y_i); \\ \vec{\mu}_z &= \sum_i (q_i z_i), \end{aligned}$$

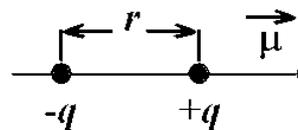


Рис. 35. Дипольный момент

где x_i, y_i, z_i – координаты заряда q_i .

Дипольные моменты дают информацию о структуре молекулы, по ним можно проверить вычисленные волновые функции. Важнейшая

область применения данных о дипольных моментах молекул –структурные исследования, установление конформации молекул, конформационного и изомерного состава вещества, его зависимости от температуры. Величины дипольных моментов молекул позволяют судить о распределении электронной плотности в молекулах и зависимости этого распределения от характера отдельных заместителей. На практике они применяются для нахождения подходящего растворителя для того или иного вещества. Это связано с тем, что диполи растворителя могут разрушать ионные кристаллы и другие структуры, так как могут сольватировать ионы и уменьшать силу кулоновского притяжения. Например, в случае воды кулоновский потенциал уменьшается примерно в 78 раз.

3.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Итак вещества, состоящие из нейтральных молекул или ионов, располагающихся в узлах кристаллической решетки, относятся к диэлектрикам. Диэлектрики – это вещества, практически не проводящие электрического тока, так как в них отсутствуют свободные заряды, способные перемещаться на большие расстояния. Каждый атом, из которых состоит диэлектрик, можно представить в виде точечного положительного ядра и связанного с ним облака отрицательно заряженных электронов. При внесении диэлектрика в электрическое поле на его поверхности появляются индуцированные внешним полем положительные и отрицательные электрические заряды, которые компенсируют друг друга.

Тот же эффект возникает при помещении молекулы в электрическое поле (постоянной или переменной частоты), как полярные, так и неполярные молекулы начнут взаимодействовать с этими полями.

На практике возникает потребность в устройствах, которые при относительно небольшом потенциале могли бы накапливать значительные заряды. Такими устройствами являются конденсаторы. Кон-

денсаторы представляют собой два близко расположенных проводника, называемых обкладками конденсатора. Если между пластинами конденсатора поместить диэлектрик (рис. 36), то электрическое поле в зазоре между пластинами уменьшится, а емкость конденсатора увеличится в ε раз, т.е.:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0},$$

где C и C_0 – емкости конденсатора в вакууме и с веществом; ε – диэлектрическая проницаемость вещества.

Возрастание ёмкости (в результате уменьшения силы электрического поля) вызывается как наличием постоянного дипольного момента μ , присутствующего молекулам данного вещества, так и их деформацией под действием поля. Под действием приложенного электрического поля центр тяжести электронов в молекуле немного смещается относительно центра тяжести атомных ядер. Молекулы становятся электрическими диполями, ориентированными положительно заряженными концами в направлении электрического поля.

Иными словами, под влиянием электрического поля происходит не только ориентация молекул полярного вещества (по направлению поля) (рис. 37), но и возникновение дополнительного наведенного (индуцированного), дипольного момента $\mu_{\text{инд}}$ за счет смещения электронов (отчасти и ядер) у неполярных молекул (рис. 38).

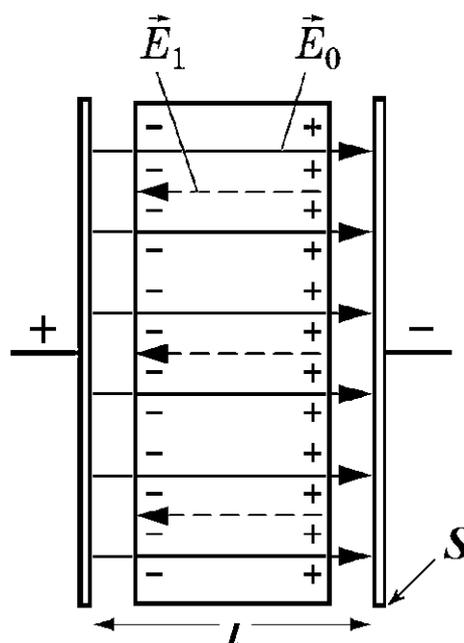


Рис. 36. Распределение зарядов при помещении диэлектрика между обкладками конденсатора:
 l – расстояние между пластинами,
 S – площадь пластины

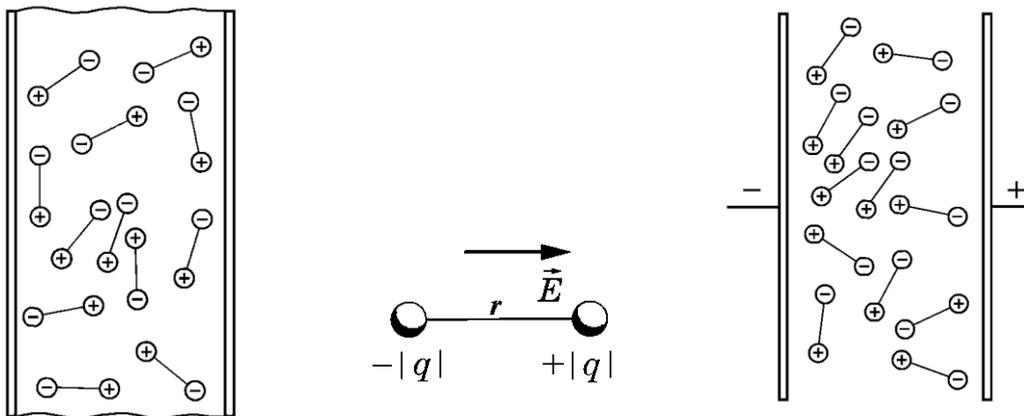


Рис. 37. Поляризация полярных диэлектриков

Со стороны электрического поля на молекулу, представляющую собой диполь, действуют две силы, одинаковые по модулю и противоположные по направлению (рис. 39,а). Они создают момент силы, стремящийся повернуть диполь так, чтобы его ось была направлена по линии напряженности поля (рис. 39,б). Этому, однако, препятствует тепловое движение, приводящее к хаотической ориентации диполей. В результате полная ориентация может быть достигнута лишь в сильных полях при температурах, близких к абсолютному нулю. В обычных условиях получается состояние с преимущественной ориентацией диполей вдоль поля. Это значит, что в среднем число диполей, ориентированных вдоль поля, больше, чем против поля. На рисунке 37 видно, что вследствие преимущественной ориентации диполей вдоль поля у положительно заряженной пластины появляются отрицательные заряды диполей, а у отрицательно заряженной – положительные. В результате на поверхности диэлектрика появляется поверхностный связанный заряд с определенной плотностью.

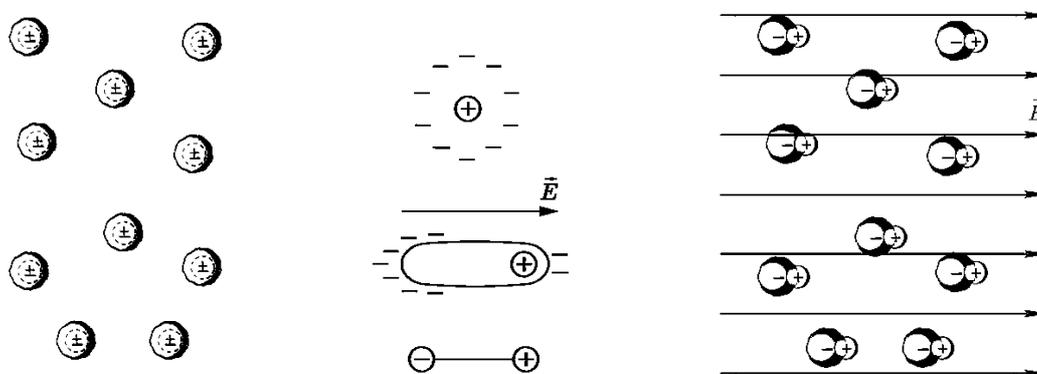


Рис. 38. Поляризация неполярных диэлектриков

Если поверхностную плотность заряда пластин конденсатора обозначить σ , то для вакуума напряженность электрического поля будет равна $E = \sigma/\epsilon_0$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. В физике часто используют термин «электрическая постоянная», численное значение которой равно $0,885 \cdot 10^{-11} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$.

(Отметим, что в Гауссовой системе эта формула имеет вид $E = 4\pi\sigma$. В данной системе диэлектрическая проницаемость является безразмерной величиной, равной для вакуума единице). Поскольку конечные расчетные формулы, приводимые в большинстве учебников, обычно даются в гауссовой системе, будем также использовать эту систему для наших дальнейших рассуждений.

Таким образом, при помещении диэлектрика между пластинами, под действием внешнего электрического поля происходит его поляризация, т.е. определенная ориентация молекул, приводящая к ослаблению напряженности \vec{E} , в этом случае

$$E = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon} \quad (1)$$

В отсутствии внешнего электрического поля дипольные моменты диэлектрика или равны нулю (неполярные молекулы), или распределены по направлениям в пространстве хаотическим образом (полярные молекулы). В обоих случаях суммарный электрический момент диэлектрика равен нулю. Под действием внешнего поля диэлектрик поляризуется, т.е. внутри его возникает собственное электрическое поле. Это означает, что результирующий электрический момент диэлектрика становится отличным от нуля. В качестве величины, характеризующей степень поляризации диэлектрика, берут электрический момент единицы объема

$$\vec{P} = \frac{\vec{\mu}}{Sl}$$

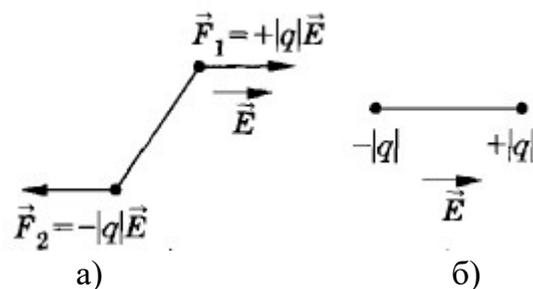


Рис. 39. Силы, действующие на диполь со стороны электрического поля

где S – площадь конденсатора, l – расстояние между пластинами. Заменяя μ его значением, имеем:

$$P = \frac{ql}{Sl} = \frac{q}{S},$$

т.е. поляризация равна поверхностной плотности заряда (σ') при наличии диэлектрика в конденсаторе.

Для изотропного вещества (свойства которого не зависят от ориентации) вектор поляризации связан с вектором напряженности электрического поля в той же точке простым соотношением

$$P = \chi \cdot E, \quad (2)$$

где χ – не зависящая от E величина, называемая диэлектрической восприимчивостью диэлектрика. Размерность P и E одинакова, следовательно χ – безразмерная величина.

Для диэлектриков, состоящих из неполярных молекул, формула (2) вытекает из следующих простых соображений. В пределы объема ΔV попадает количество молекул, равное $n\Delta V$, где n – число молекул в единице объема. Каждая из молекул в результате действия внешнего поля приобретает электрический момент, величина которого определяется формулой

$$\mu = \alpha E,$$

где α – величина, называемая поляризуемостью молекулы (или деформационной поляризуемостью); она тем больше, чем более поддается молекула деформации, т.е. чем менее жестки ее электронные оболочки. Таким образом,

$$\sum_{\Delta V} \mu_i = n\Delta V \alpha E.$$

Разделив это выражение на ΔV , получим вектор поляризации

$$P = n\alpha E, \quad (3)$$

Введя обозначение $\chi = n\alpha$, приходим к формуле (2).

В случае диэлектриков, построенных из полярных молекул, ориентирующему действию внешнего поля препятствует тепловое движение молекул, стремящееся «разбросать» их дипольные моменты по всем направлениям. В результате устанавливается некоторая преимущественная ориентация дипольных моментов молекул в направлении поля. Соответствующий статистический расчет показывает в согласии с опытом, что при неизменной температуре вектор поляризации пропорционален напряженности поля, т.е. приводит к формуле (2). При постоянной напряженности поля вектор поляризации диэлектриков, состоящих из полярных молекул, уменьшается с повышением температуры. Диэлектрическая восприимчивость таких диэлектриков обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Связь между диэлектрической проницаемостью и диэлектрической восприимчивостью диэлектрика можно получить из следующего рассуждения. Поскольку под действием поля диэлектрик поляризуется, то на его поверхностях появятся заряды плотности σ' (как было показано выше $P = \sigma'$), которые создадут внутри однородное поле. Оба поля направлены навстречу друг другу, следовательно внутри диэлектрика

$$E = \sigma - \sigma'.$$

Подставляя в данное уравнение значение σ , взятое из равенства (1), получим для величины P следующую зависимость:

$$P = \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} E, \quad (4)$$

Сравнивая уравнения (2) и (4), можно сделать вывод, что

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi.$$

В системе СИ данная формула будет выглядеть следующим образом:

$$\varepsilon = 1 + \chi.$$

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ

Отдельную молекулу в диэлектрической среде можно рассматривать, как частицу, находящуюся в сферической полости, на поверхности которой находится определённая плотность заряда (рис. 40).

Напряженность поля в центре сферической полости

$$E^* = E + \frac{4}{3}\pi P, \quad (5)$$

где E – напряженность поля в сплошном диэлектрике. В системе СИ эта формула имеет вид

$$E^* = E + \frac{1}{3} \frac{P}{\epsilon_0}.$$

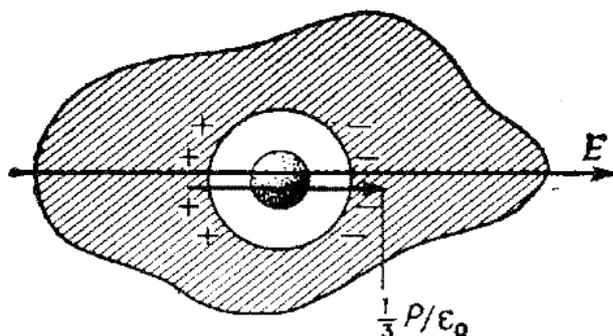


Рис. 40. Схема, показывающая напряженность дополнительного поля в полости сферической формы

Вывод формулы для напряженности дополнительного поля в полости сферической формы дается в соответствующем разделе физики. Следует, однако, заметить, что равенство (5) строго выполняется только в случае кристаллического диэлектрика кубической системы. Для жидких и газообразных диэлектриков напряженность поля, действующего на отдельную молекулу, определяется значением (5) лишь приближенно.

Таким образом, для общего поля около рассматриваемой молекулы, учитывая равенство, можно записать:

$$E^* = E + \frac{4}{3}\pi P = \frac{4\pi P}{(\varepsilon - 1)} + \frac{4}{3}\pi P = 4\pi P \left(\frac{1}{\varepsilon - 1} + \frac{1}{3} \right) = \frac{4\pi P(\varepsilon + 2)}{3(\varepsilon - 1)},$$

Откуда

$$P = \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi(\varepsilon + 2)} E^*. \quad (6)$$

Из сравнения уравнений (3) и (6) следует, что

$$n\alpha = \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi(\varepsilon + 2)}.$$

Выразим величину n через плотность ρ , молярную массу M и число Авогадро N_A :

$$n = \frac{\rho}{M} N_A. \quad (7)$$

Тогда можно записать:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A.$$

Полученное уравнение называется уравнением Клаузиуса – Моссоли и применимо к неполярным веществам.

Для газов, а также для полярных веществ, растворенных в неполярных растворителях, между ε и μ существует связь, выражаемая уравнением Ланжевена – Дебая:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (8)$$

Первое слагаемое в уравнении (8) 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 (8) при низких температурах преобладает ориентационный эффект, при высоких – деформационный эффект.

Введя следующие обозначения:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = y; \quad \frac{4\pi\alpha N_A}{3} = A; \quad \frac{4\pi\mu^2 N_A}{9k} = B \quad \text{и} \quad \frac{1}{T} = x,$$

уравнение (8) можно записать так:

$$y = A + Bx.$$

Если откладывать по оси абсцисс обратную абсолютную температуру, а по оси ординат величину $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$, то получится прямая, по наклону которой легко найти дипольный момент. 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.

Возможно также определить поляризуемость и дипольный момент на основе измерения диэлектрической постоянной при одной температуре и показателе преломления среды n .

Формула Лоренц – Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \alpha N_A$$

позволяет непосредственно по измерению n определить α и затем по значению ε при одной температуре по формуле (8) рассчитать μ .

3.4. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ

Как уже было отмечено, поляризуемость характеризует наведенный дипольный момент μ , возникающий в молекуле под действием внешнего поля, имеющего напряженность E :

$$\mu = \alpha E \tag{9}$$

Размерность поляризуемости равна L^3 , что непосредственно следует из приведенного уравнения

$$[\alpha] = \frac{[\mu]}{[E]} = \frac{[e][L]}{[e]/[L]^2} = [L]^3$$

Поляризуемость близка по величине к объему молекулы. Это следует, в частности, из следующей грубой модели. Будем описывать действие электрического поля на атом как сдвиг круговой орбиты (радиуса R) на расстояние Δ (рис. 41). На рисунке пунктиром показана проекция орбиты в первоначальном положении и сплошной линией после включения поля.

Рассмотрим равновесие сил по оси x . Проекция центробежной силы по этой оси равна нулю. Сила, оттягивающая электрон от ядра, равна eE .

Сила притяжения электрона к ядру равна $\frac{e}{R^2}$ (заряд ядра принят равным заряду электрона). Проекция этой силы по оси x равна $\frac{e^2}{R^2} \cos \alpha$.

Смысл обозначений R и α виден из

рис. 41, $\cos \alpha = \frac{\Delta}{R}$. Таким образом,

$$eE = \left(\frac{e^2}{R^2}\right) \left(\frac{\Delta}{R}\right),$$

отсюда

$$\mu = E\Delta = R^3 E.$$

Следовательно, в соответствии с формулой (9), $\alpha = R^3$, если Δ мало по сравнению с R . Так как $R \approx 10^{-8}$ см, то $\alpha \approx 10^{-24}$ см³.

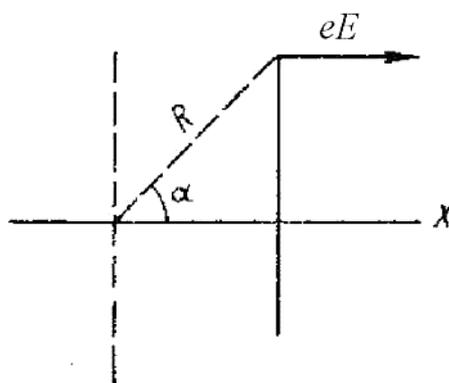


Рис. 41. Схема поляризации электрона атома

Поскольку поляризуемость какой-либо атомной системы (атома, группы атомов, связи и т.д.) близка к её объему, можно ожидать, что эти величины (и определяемая ею молярная рефракция $\frac{4}{3} \pi \alpha N_A$) должны аддитивно складываться. Действительно, рефракция неорганических

соединений складывается из рефракций ионов; рефракция органических молекул – из рефракций связей, атомов или групп.

Каждому аниону можно приписать свою рефракцию (правда, эти величины будут приближёнными). опыты показывают, что рефракция аниона зависит и от катиона, с которым он находится в соединении. Если же в первом приближении считать рефракцию ионов постоянной, то можно проследить, как влияет заряд ядра на рефракцию ионов.

Возьмём ионы с одинаковым строением электронной оболочки (табл. 3). Из таблицы видно, что с увеличением заряда ядра величина рефракции, а следовательно и поляризация ионов, уменьшается. Таким образом, чем сильнее ядро удерживает около себя электроны, тем они слабее смещаются во внешнем электрическом поле.

Таблица 3. Влияние заряда ядра на рефракцию R ионов

Частицы*	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}
Заряд ядра	8	9	10	11	12
Рефракция R , cm^3	7	2,5	1,0	0,5	0,2

Влияние катиона на рефракцию аниона показано в следующей таблице (табл. 4).

Таблица 4. Рефракция иона хлора в зависимости от соседнего катиона

Катион**	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
R_{Cl^-} , cm^3	6,7	7,4	8,0	8,6	8,97

Чем сильнее катион, тем крепче он удерживает электроны и тем меньше они смещаются под действием внешнего электрического поля. Катионы укрепляют электронную оболочку анионов.

* Электронная оболочка $1s^2 2s^2 2p^6$ (для всех частиц)

** Отношение заряда к радиусу иона e/r слева направо уменьшается

3.5. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Впервые оптическая активность была обнаружена в 1811 г. Д. Араго в кристаллах кварца. В 1815 г. Ж. Био открыл оптическую активность чистых жидкостей (скипидара), а затем растворов и паров многих, главным образом органических веществ. Оптическая активность веществ – важная стереохимическая характеристика. Данные о вращении плоскости поляризации оптически активных веществ послужили основой для создания Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле-Белем теории о пространственном тетраэдрическом строении метана и его производных. Позднее эти представления нашли применение для многих классов веществ, включая комплексные соединения, а также биологически активные вещества.

Одно из важнейших свойств молекул, особенно природных соединений, – хиральность, или оптическая активность. Она обусловлена существованием зеркальноподобных изомеров – энантиомеров, которые еще называются оптическими антиподами. Один из них вращает плоскость поляризованного луча влево [L или (–)-форма], другой – на такой же угол вправо [D или (+)-форма].

Основное условие хиральности молекул – отсутствие центра симметрии, плоскости симметрии, зеркально-поворотной оси симметрии S_n в молекуле. Любая молекула, которая не имеет несобственной оси вращения, называется диссимметричной, т.е. оптически активные молекулы должны быть диссимметричными. Однако энантиомеры могут иметь симметрию C_n и D_n . Наглядной моделью хиральных молекул может служить правая или левая спирали.

Примером могут служить спиральные молекулы, например, молекулы кварца состоят из спиральных цепей SiO_2 , и он обладает оптической активностью.

Таким образом, две хиральные молекулы, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение, не тождественны. Эти молекулы (вещества) являются изомерами, получившими название энантиомеров или оптических изомеров. Большинство химических и физических свойств пары энантиомеров идентичны, в отличие от геометрических изомеров. Это относится к температурам кипения и плав-

ления, плотности, поверхностному натяжению, растворимости, давлению пара, плотности, показателю преломления, устойчивости и реакционной способности по отношению к большинству реагентов.

Для изучения и описания хиральных молекул используют представление о поляризованном свете. Свет становится плоскополяризованным в результате прохождения обычного света через поляризатор.

Если пропускать плоскополяризованный свет через раствор хирального вещества, плоскость, в которой происходят колебания, начинает вращаться. Вещества, которые вызывают такое вращение, называются оптически активными. Угол вращения измеряют прибором, который называется поляриметр (или анализатор) (рис. 42).

Способность какого-либо вещества вращать плоскость поляризации света характеризуют удельным вращением. Удельное вращение определяют как угол вращения плоскости поляризации раствором, содержащим в 1 мл 1 г оптически активного вещества при длине трубки 0,1 м. Наблюдаемый угол вращения зависит от длины трубки (чем больше длина, тем больше вращение) и от концентрации (обычно чем ниже концентрация, тем меньше вращение).

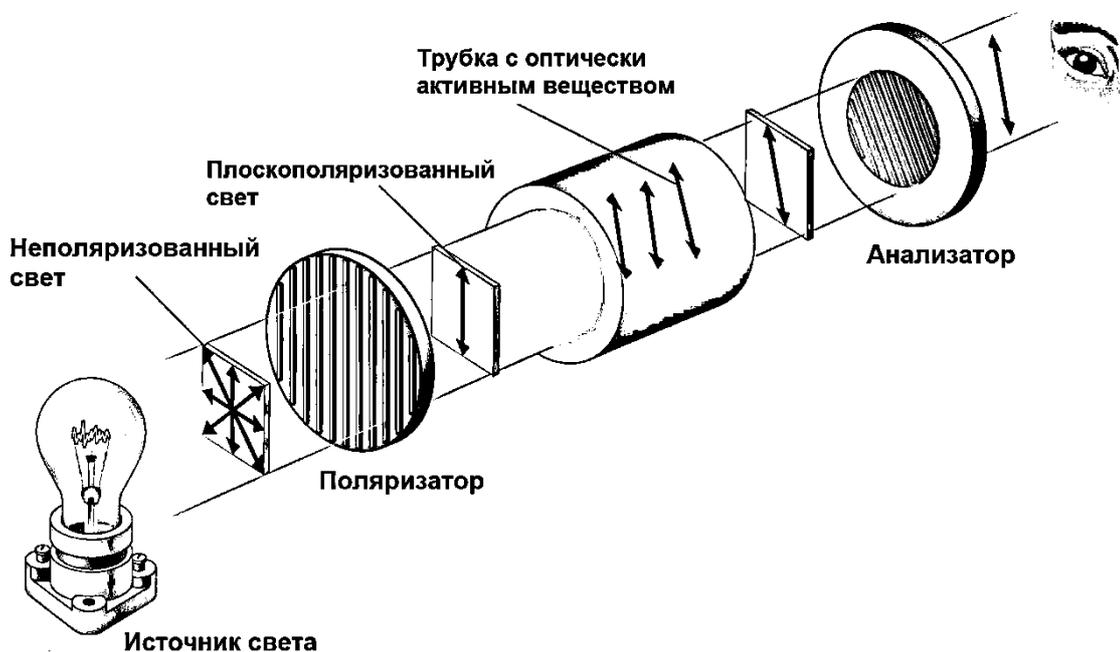


Рис. 42. Прибор для измерения угла вращения – поляриметр (анализатор)

Если плоскость поляризации вращается вправо (по часовой стрелке) от наблюдателя, соединение называют правовращающим, а

удельное вращение записывают со знаком (+). При вращении влево (против часовой стрелки) соединение называют левовращающим, а удельное вращение записывают со знаком (-).

Выше было сказано, что энантиомеры эквивалентны по своим химическим и физическим свойствам, однако, в двух отношениях они отличаются друг от друга.

1) Они по-разному действуют на плоскополяризованный свет. Один энантиомер вращает плоскость поляризации света в одном направлении на определенную величину. Другой энантиомер будет вращать плоскость поляризации на точно такую же величину, но в противоположном направлении (рис. 43).

2) Энантиомеры по-разному реагируют с другими хиральными молекулами, в частности с веществами природного происхождения, образующимися в биологических объектах.

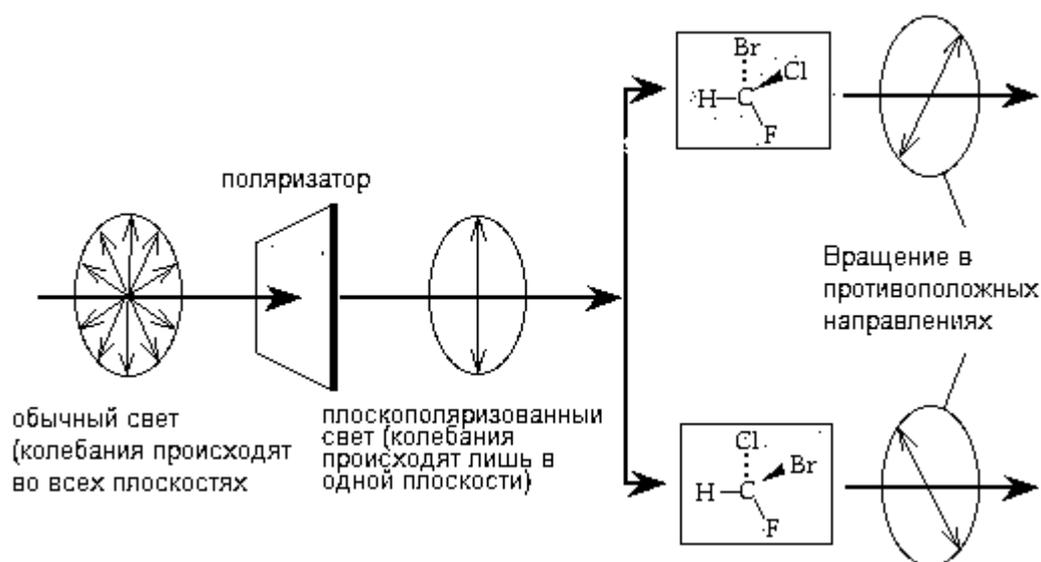


Рис. 43. Вращение энантиомерами плоскости поляризации света

Изменение оптической активности с частотой света называется дисперсией оптического вращения. Применяется она для исследования стереохимической конфигурации больших молекул.

Кристаллические вещества сильнее вращают плоскость поляризации, если свет распространяется вдоль оптической оси кристалла. Угол поворота плоскости поляризации φ для оптических кристаллов и чистых жидкостей пропорционален пути, пройденному лучом в активном веществе d .

$$\varphi = \alpha \cdot d,$$

где α – коэффициент, численно равный углу поворота плоскости поляризации света слоем вещества единичной толщины, является мерой оптической активности вещества и называется постоянной вращения (вращательной способностью или оптическим вращением).

На величину α влияют природа вещества, растворитель, температура и длина волны λ , и не влияет интенсивность света. Было установлено, что вращение α увеличивается при уменьшении длины волны света. Также было установлено, что для оптически активных веществ угол поворота плоскости поляризации пропорционален пути света в растворе, т.е. длине слоя оптически активного вещества, и концентрации активного вещества (C):

$$\varphi = \gamma C d,$$

где C – массовая концентрация активного вещества в растворе, кг/л, г/см³;

γ – удельная оптическая плотность.

Оптически неактивные веществ приобретают способность вращать плоскость поляризации под действием магнитного поля (рис. 44). Это явление было обнаружено Фарадеем и называется иногда эффектом Фарадея.

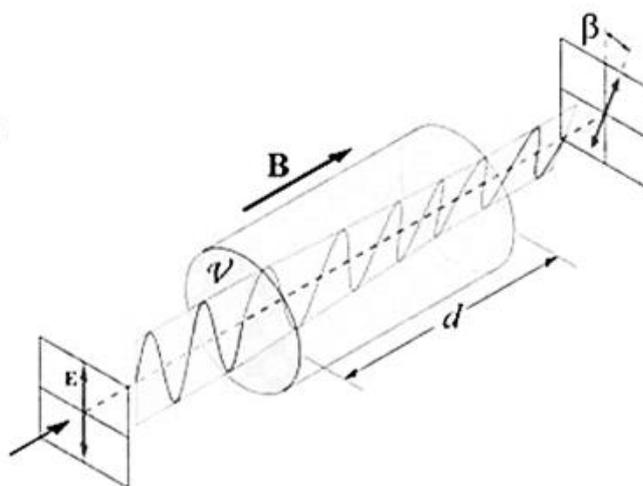


Рис. 44. Магнитное вращение плоскости поляризации

3.6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Согласно гипотезе Ампера: магнитные свойства тела определяются микроскопическими электрическими токами (орбитальное движение электронов в атомах, наличие у электрона собственного магнитного момента, имеющего квантовую природу) внутри вещества. Если направления этих токов неупорядочены, порождаемые ими магнитные поля компенсируют друг друга, т.е. тело не намагничено. Во внешнем магнитном поле происходит упорядочение этих токов, вследствие чего в веществе и возникает «собственное» магнитное поле (намагниченность).

Атомные ядра и электроны, имея определенный электрический заряд, могут обладать и некоторым магнитным моментом, причем у ядра он примерно на три порядка меньше, чем у электрона. Молекула как система, состоящая из этих заряженных частиц, также может характеризоваться вектором магнитного момента, который связан главным образом с орбитальным и спиновым движениями электронов. В отсутствие внешнего поля, в силу хаотической ориентации магнитных моментов отдельных молекул суммарный магнитный момент тела равен нулю. Под действием поля магнитные моменты молекул приобретают преимущественную ориентацию в одном направлении, вследствие чего вещество намагничивается – его суммарный магнитный момент становится отличным от нуля.

Намагничивание вещества естественно характеризовать магнитным моментом единицы объема. Эту величину называют вектором намагничивания и обозначают J . Как показывает опыт, вектор намагничивания связан с напряженностью поля H в той же точке соотношением

$$J = \chi_m H, \quad (10)$$

где χ_m – величина, называемая магнитной восприимчивостью вещества.

Поскольку размерности J и H одинаковы, χ_m оказывается безразмерной величиной. Часто вместо восприимчивости единицы объема χ_m пользуются отнесенной к одному киломолю вещества ки-

ломолярной (для химически простых веществ – килоатомной) восприимчивостью $\chi_{\text{км}}$. Между значениями этих восприимчивостей имеется соотношение:

$$\chi_{\text{км}} = \chi_{\text{м}} V_{\text{км}},$$

где $V_{\text{км}}$ – объем киломоля вещества, $\text{м}^3/\text{кмоль}$.

В зависимости от знака и величины магнитной восприимчивости все вещества подразделяются на три группы:

1) диамагнетики, у которых $\chi_{\text{м}}$ отрицательна и мала по абсолютной величине ($\chi_{\text{км}} \sim 10^{-8} \div 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кмоль}$). Это слабо магнитные вещества, намагниченность их невелика и является наведенной внешним полем, а магнитная проницаемость близка к единице. Диамагнетики не обладают собственным магнитным моментом. При внесении во внешнее магнитное поле наведенный магнитный момент ослабляет внешнее поле. Отсюда, их относительная проницаемость меньше единицы.

2) парамагнетики, у которых $\chi_{\text{м}}$ тоже невелика, но положительна ($\chi_{\text{км}} \sim 10^{-7} \div 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кмоль}$). Парамагнетики обладают собственным магнитным моментом, но вследствие теплового движения векторы их намагниченности ориентированы хаотично и взаимно компенсируются. Под воздействием напряженности внешнего магнитного поля (H) возникает их ориентация в направлении поля и собственный суммарный магнитный момент растет с ростом напряженности поля. Влияние же диамагнитного эффекта слабее, и в целом происходит усиление поля, т.е. растет индукция. Отсюда, их относительная проницаемость больше единицы.

3) ферромагнетики, у которых $\chi_{\text{м}}$ положительна и достигает очень больших значений ($\chi_{\text{км}} \sim 10^3 \text{ м}^3/\text{кмоль}$). Кроме того, в отличие от диа- и парамагнетиков, для которых $\chi_{\text{м}}$ постоянна, магнитная восприимчивость ферромагнетиков является функцией напряженности магнитного поля. Ферромагнетики – это сильно магнитные вещества. К ним относятся: железо, никель, кобальт, гадолиний и при низких температурах пять редкоземельных элементов. Намагниченность их собственная, а не наведенная. Установлено, что их ферромагнитные свойства определяются нескомпенсированными спинами электронов внутренних оболочек и наблюдаются только в кристаллическом состоянии

при обменном взаимодействии атомов в кристалле, когда электроны внутренних оболочек принадлежат одновременно своим и соседним атомам.

Взаимодействие атомов в кристалле приводит к параллельной ориентации некомпенсированных спинов и возникает так называемая спонтанная, т.е. самопроизвольная, намагниченность вещества, которая характеризует его ферромагнитные свойства. Следовательно, намагниченность ферромагнетиков существует самостоятельно, а не наводится внешним полем, как у других веществ.

Итак, вектор намагничивания J может как совпадать по направлению с H (у пара- и ферромагнетиков), так и быть направленным в противоположную сторону (у диамагнетиков).

Чтобы описать поведение вещества в магнитном поле, удобно воспользоваться параметром, называемым магнитной индукцией B . Эта величина характеризует силовое действие магнитного поля на ток и, следовательно, является аналогом напряженности электрического поля E , которая характеризует силовое действие электрического поля на заряд. Магнитная индукция связана с напряженностью магнитного поля в вакууме следующим соотношением:

$$H = \frac{B}{\mu_0},$$

где μ_0 – магнитная постоянная, её численное значение равно $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м. Для описания поля в веществе служит следующее уравнение:

$$H = \frac{B}{\mu_0} - J. \quad (11)$$

Подставляя в формулу (11) значение J из равенства (10), получим

$$H = \frac{B}{\mu_0} - \chi_M H,$$

откуда

$$H = \frac{B}{\mu_0(1 + \chi_M)}.$$

Безразмерная величина $\mu = 1 + \chi_m$ называется относительной магнитной проницаемостью вещества. Отметим, что в Гауссовой системе $\mu = 1 + 4\pi\chi_m$.

Итак, если магнитный момент атомов μ_m отличен от нуля, вещество оказывается парамагнетиком. Магнитная восприимчивость χ_m парамагнитных веществ, при $\mu_m B \ll kT$, выражается по теории Ланжевена формулой

$$\chi_m = \mu_0 n \frac{\mu_m^2}{3kT}, \quad (12)$$

где n – концентрация частиц; k – постоянная Больцмана. Учитывая зависимость (7), из уравнения (12) получим

$$\chi_m = \mu_0 \frac{\rho}{M} \frac{N_A \mu_m^2}{3kT}, \quad (13)$$

П. Кюри экспериментально установил закон, согласно которому парамагнитная восприимчивость вещества

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (14)$$

где C – постоянная Кюри, зависящая от рода вещества. Сопоставление формул (13) и (14) дает для постоянной Кюри следующее выражение:

$$C = \mu_0 \frac{\rho}{M} \frac{N_A \mu_m^2}{3k}.$$

Наибольший вклад в парамагнитный эффект вносит спиновый магнитный момент электронов μ_S , который обусловлен движением свободного электрона вокруг собственной оси. Величина μ_S зависит от спинового квантового числа S :

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)}$$

где μ_B – магнетон Бора,

$$\mu_B = 2 \frac{e\hbar}{2m_e}.$$

Для атома или иона, имеющего n неспаренных электронов со спином $S = 1/2$, суммарное спиновое квантовое число равно $S = n/2$ и спиновый магнитный момент составляет:

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{\frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right)} = \mu_B \sqrt{n(n+2)}.$$

Следует обратить внимание на то, что магнитный момент не изменяется прямо пропорционально числу неспаренных электронов.

При низких температурах в парамагнитном твердом веществе может произойти фазовый переход в ферромагнитное состояние (при температуре Кюри) – когда спины на больших участках ориентируются параллельно, или в антиферромагнитное состояние (при температуре Нееля) – когда спины чередуются.

Вопросы для самоконтроля

1. Сравните полярную и неполярную молекулы.
2. Дипольный момент как векторная величина.
3. На что указывает дипольный момент молекулы?
4. Какие вещества относятся к диэлектрикам?
5. Поведение диэлектрика в электрическом поле.
6. Влияние электрического поля на полярные молекулы.
7. Причины диэлектрической проницаемости среды.
8. Электрический момент диэлектрика.
9. Напряженность электрического поля.
10. Связь между диэлектрической проницаемостью и диэлектрической восприимчивостью диэлектрика.
11. Сравните ориентационный и деформационный эффекты.
12. Поляризация электрона атома.

13. Что такое рефракция?
14. Связь между рефракцией и поляризацией ионов.
15. Важная стехиометрическая характеристика – хиральность молекулы.
16. Принцип действия поляриметра.
17. Два основных признака отличия между собой двух энантиомеров.
18. Дисперсия оптического вращения.
19. Что оказывает влияние на угол поворота плоскости поляризации?
20. Эффект Фарадея.
21. Магнитный момент молекулы.
22. Магнитная восприимчивость вещества.
23. Разделение веществ на группы по знаку и величине магнитной восприимчивости.
24. Основные отличия между диа-, пара- и ферромагнетиками.
25. Причина самопроизвольной намагниченности вещества.
26. Магнитная индукция.
27. Спиновый магнитный момент.

Глава 4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Впервые межмолекулярное взаимодействие принял во внимание в 1873 году Я. Д. Ван дер Ваальс для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Ученый предположил, что на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения. На основе этих представлений, даже не рассматривая количественной зависимости межмолекулярного взаимодействия от расстояния, он получил так называемое уравнение Ван-дер-Ваальса, т.е. уравнение состояния реального газа.

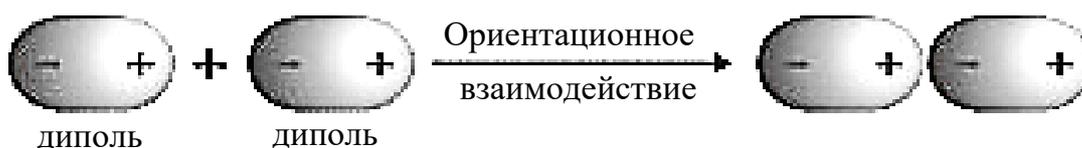
Таким образом, межмолекулярное взаимодействие – это взаимодействие между электрически нейтральными молекулами или атомами, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Оно определяет существование жидкостей и молекулярных кристаллов, отличие реальных газов от идеальных и проявляется в разнообразных физических явлениях. Межмолекулярное взаимодействие зависит от расстояния между молекулами и, как правило, описывается потенциальной энергией взаимодействия (потенциалом межмолекулярного взаимодействия), так как именно средняя потенциальная энергия взаимодействия определяет состояние и многие свойства вещества.

В различных физических процессах (конденсация, адсорбция и др.) существенную роль играют молекулярные силы, приводящие на больших расстояниях к притяжению между молекулами. Различия между данными силами и силами, определяющими химическое взаимодействие, заключаются прежде всего в следующем:

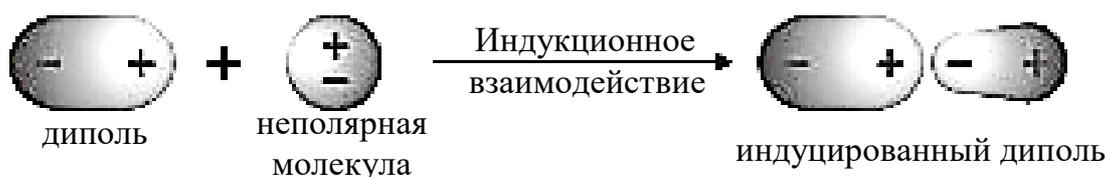
1. Энергия молекулярного взаимодействия меньше энергии химического приблизительно на порядок величины.
2. Силы химического сродства специфичны, а силы молекулярного притяжения универсальны. Любые атомные системы притягиваются на больших расстояниях. Это обстоятельство следует из того, что все газы конденсируются при достаточно низких температурах.
3. В отличие от химических сил, обладающих насыщенностью, основной тип молекулярных сил характеризуется аддитивностью. Это означает, что энергия взаимодействия двух молекул не зависит от присутствия третьей.

Основу межмолекулярного взаимодействия составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. В экспериментально определяемых свойствах вещества проявляется усредненное взаимодействие, которое зависит от расстояния между молекулами, их взаимной ориентации, строения и физических характеристик (например, дипольного момента, поляризуемости и др.). При больших расстояниях между молекулами, значительно превосходящих линейные размеры самих молекул, вследствие чего электронные оболочки молекул не перекрываются, силы межмолекулярных взаимодействий можно достаточно обоснованно подразделить на три вида – электростатические, поляризационные (индукционные) и дисперсионные. Электростатические силы еще называют ориентационными, однако бывают случаи, когда взаимная ориентация молекул может обуславливаться также и поляризационными силами, если молекулы анизотропны (анизотропия – (от греч. *anisos* неравный и *tropos* направление), характеристика физического тела, заключающаяся в том, что различные его свойства (например, механические, электрические, магнитные) в разных направлениях проявляются количественно неодинаково).

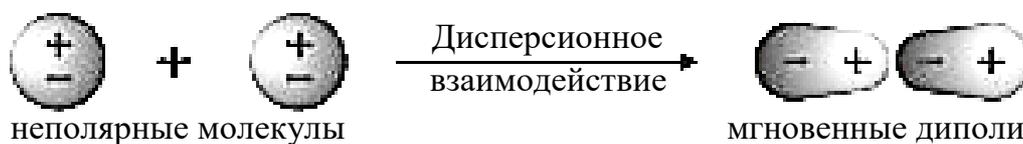
- Электростатические (ориентационные) силы – это силы, возникающие между молекулами, обладающими асимметрией, за счет электростатического взаимодействия зарядов, имеющих в молекулах.



- Индукционные силы действуют между дипольной молекулой и недипольной в результате поляризации последней в поле, создаваемом дипольной молекулой.



- К дисперсионным силам относятся силы, обусловленные специфическим взаимодействием электронов молекул.



4.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ И ИНДУКЦИОННЫЕ

Электростатические или ориентационные силы получили своё название в связи с тем, что молекулы должны ориентироваться в пространстве энергетически выгодным образом. Представим две дипольные молекулы. На рис. 45 показана энергетически более выгодная их конфигурация.

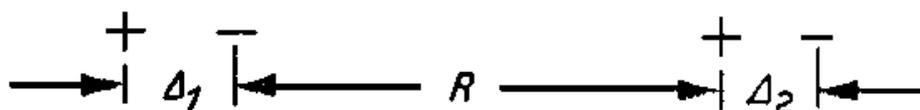


Рис. 45. Две ориентированные дипольные молекулы

Очевидно, что если температура достаточно низка, то осуществится ориентация и, следовательно, электростатическое притяжение молекул. При очень высокой температуре энергия вращения будет больше энергии взаимодействия, ориентация исчезнет и молекулы не будут притягиваться друг к другу.

Таким образом, ориентационные молекулярные силы зависят от температуры и уменьшаются при её возрастании. Рассмотрим два предельных случая очень низких и очень высоких температур.

При очень низких температурах, когда энергия притяжения существенно больше kT , произойдет полная ориентация молекул. Тогда, например, взаимодействие молекул, находящихся на одной линии на расстоянии R друг от друга, опишется как взаимодействие зарядов (см. рис. 45):

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (R + \Delta_2)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (R + \Delta_1)} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (R + \Delta_1 + \Delta_2)}$$

Здесь Δ_1 и Δ_2 – расстояния между центрами тяжести зарядов, равных по величине e . Считая, что эти расстояния малы по сравнению с R , получим

$$U = -\frac{2R\Delta_1\Delta_2e^2}{4\pi\epsilon_0R^4}.$$

Величина равная $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ – коэффициент пропорциональности, где ϵ_0 – электрическая постоянная. По определению $\mu_1 = \Delta_1e$ и $\mu_2 = \Delta_2e$, где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты молекул. Тогда

$$U = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0R^3}. \quad (15)$$

Из полученного уравнения видно, что при низких температурах энергия притяжения дипольных молекул обратно пропорциональна расстоянию в кубе.

Рассмотрим теперь индукционные силы, а после вернемся к выражению ориентационных сил при высоких температурах. Для простоты проанализируем случай, когда недипольная молекула находится на линии, на которой расположен вектор, характеризующий дипольный момент (рис. 46).

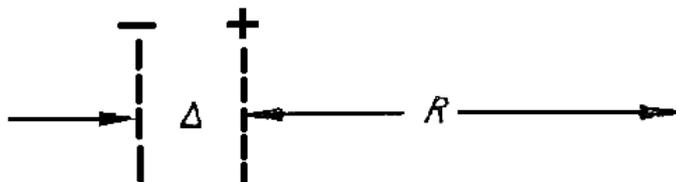


Рис. 46. Схема для расчета напряженности поля диполя

Под влиянием электрического поля, создаваемого дипольной молекулой, в недипольной молекуле возникает вследствие поляризации электронов наведенный момент $\mu_{\text{н}}$, определяемый формулой

$$\mu_{\text{н}} = \alpha E \quad (16)$$

где α – поляризуемость недипольной молекулы; E – напряженность поля, создаваемого дипольной молекулой на расстоянии R . Из рис. 46 видно, что

$$E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^2} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0 (R + \Delta)^2} = \frac{2\Delta e}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{2\mu}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (17)$$

где μ – дипольный момент молекулы. Следовательно:

$$\mu_H = \frac{2\alpha\mu}{4\pi\epsilon_0 R^3}.$$

Так как направление наведенного момента μ_H противоположно направлению μ , то энергия их взаимодействия может быть рассчитана по формуле (15) и составит

$$U = -\frac{4\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}. \quad (18)$$

Необходимо, однако, учесть, что поляризация электрона требует затраты некоторой энергии. Для расчета этой энергии будем непрерывно изменять напряженность поля от нуля до конечного значения E . Энергия взаимодействия ориентированного диполя μ с полем равна μE .

Действительно энергию взаимодействия двух зарядов диполя с полем можно определить из следующего уравнения:

$$U_n = eV_1 - eV_2 = e(V_1 - V_2),$$

где V_1 и V_2 – значения потенциалов поля в точках, где находятся центры тяжести положительного и отрицательного зарядов.

Однако $V_1 - V_2 = -E\Delta$, таким образом:

$$U_n = -Ee\Delta = -\mu E. \quad (19)$$

Изменение E на dE потребует затраты энергии μdE . Общая затрата энергии на поляризацию молекулы выразится следующим образом:

$$\int_0^E \mu dE = \int_0^E \alpha E dE = \frac{\alpha E^2}{2}.$$

Подставив значение E из формулы (17), получим для рассматриваемой энергии:

$$U_n = \frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} .$$

Таким образом, половина энергии, выделяющейся при взаимодействии рассматриваемых диполей, затратится на поляризацию электрона. Окончательно вместо уравнения (18) получим:

$$U = - \frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} . \quad (20)$$

Итак, энергия индукционного взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами и не зависит от температуры. Для получения средней энергии индукционного взаимодействия молекул, произвольно расположенных в пространстве, необходимо найти напряженность поля E , усредненного по различным углам между линией, соединяющей молекулы, и направлением дипольного момента. Такой учет позволяет привести формулу (20) к следующему виду:

$$U = - \frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} . \quad (21)$$

Приведенный расчет энергии индукционного взаимодействия дает возможность вычислить ориентационное взаимодействие на основе следующей аналогии. Дипольная молекула, ориентируясь под влиянием поля E , образует некоторое среднее, зависящее от температуры значение проекции момента против направления поля. Покажем, что эта проекция пропорциональна E , т.е. возникает некоторый аналог поляризуемости.

Для нахождения этой, зависящей от температуры, эффективной поляризуемости определим среднее значение проекции момента молекулы на ось, совпадающую с направлением поля. Для проекции момента m можно записать уравнение:

$$m = \mu \cos\theta , \quad (22)$$

где θ – угол между моментом диполя и направлением поля. Вычисление среднего значения \bar{m} связано с определением вероятности образования угла, лежащего между значениями θ и $d\theta$. Вероятность (обычно её называют геометрической $d\omega_{\Gamma}$) иметь такой угол определяется отношением поверхности шарового пояса, отвечающего этому углу, ко всей поверхности шара единичного радиуса (рис. 47):

$$d\omega_{\Gamma} = \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} = \frac{\sin \theta d\theta}{2}.$$

Наряду с данной вероятностью необходимо учесть, что энергия взаимодействия U дипольного момента μ с полем зависит от угла θ . Действительно, согласно уравнению (19) $U = -E\mu$, а учитывая выражение (22), получим

$$U = -E\mu \cos \theta.$$

Таким образом, общую вероятность того, что угол будет находиться между θ и $d\theta$, используя закон Больцмана, можно записать в следующем виде:

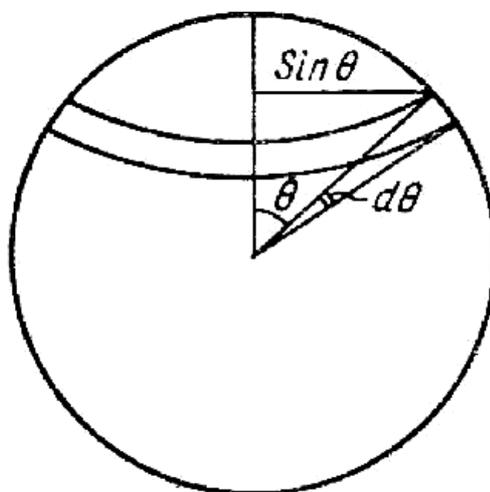


Рис. 47. Схема для расчета геометрической вероятности расположения угла между θ и $d\theta$

$$dW = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \exp\left(\frac{E\mu \cos \theta}{kT}\right).$$

Величину \bar{m} найдем из равенства

$$\bar{m} = \frac{\int_0^{\pi} \mu \cos \theta \frac{1}{2} \sin \theta \cdot e^{\frac{E\mu \cos \theta}{kT}} d\theta}{\int_0^{\pi} \frac{1}{2} \sin \theta d\theta}.$$

Полагая, что $kT \gg E\mu \cos \theta$, разложим экспоненту в ряд и, ограничиваясь двумя первыми членами, получим

$$\bar{m} = -\frac{\mu^2 E}{3kT}.$$

Таким образом, согласно уравнению (16) значение эффективной поляризуемости α определится уравнением

$$\alpha = \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (23)$$

Подставив это выражение в уравнение (21) для индукционного взаимодействия, получим приближенное выражение для ориентационного взаимодействия при высоких температурах:

$$U_{\text{ор}} \approx -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 3kT R^6}.$$

Приближенность приведенного расчета определяется тем, что было взято среднее значение поля, создаваемого одной молекулой, а не было сделано детального расчета вероятности различных взаимных ориентаций дипольных моментов. Такой расчет даст следующее уравнение:

$$U_{\text{ор}} \approx -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT R^6}. \quad (24)$$

Таким образом, ориентационное взаимодействие при высоких температурах обратно пропорционально температуре и шестой степени расстояния между молекулами.

4.2. ДИСПЕРСИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (ЭФФЕКТ ЛОНДОНА)

Напомним, что дисперсионное взаимодействие – это один из типов межмолекулярного взаимодействия, возникающее между двумя любыми молекулами, независимо от наличия у них собственного дипольного момента.

Модельные представления о дисперсионном взаимодействии основаны на флуктуациях распределение электронной плотности, благодаря которым даже у неполярных молекул возникают ненулевые мгновенные дипольные моменты. Эти моменты дополнительно поляризуют распределения электронной плотности соседних молекул, и молекулы взаимодействуют возникшими таким образом мгновенными деформациями зарядовых распределений в дополнение к взаимодействиям, обусловленным постоянными моментами (если такие имеются).

Величина взаимодействия между молекулами определяется их поляризуемостью. В молекулах сходной природы поляризуемость растет по мере роста числа электронов, в особенности, в поверхностных атомах. Таким образом, она увеличивается по мере увеличения размера молекулы, что проявляется, например, в возрастании температуры кипения благородных газов при движении вниз по таблице Менделеева (для испарения требуется преодолеть большее дисперсионное взаимодействие). Ослабление дисперсионных взаимодействий может быть достигнуто за счет фторирования поверхности молекулы, поскольку атомы фтора плохо поляризуемы; наоборот, присутствие хорошо поляризуемых многоэлектронных атомов или, например, сопряженных π -систем обуславливает их усиление.

Для большинства молекул (за исключением случаев малых полярных молекул, таких, как молекулы воды или фтороводорода), дисперсионное взаимодействие превышает другие силы, относящиеся к Ван-дер-Ваальсовым, и оказывается приблизительно в 1000 раз слабее ковалентной связи. Иногда, вследствие высокой симметрии и валентной насыщенности молекул, дисперсионные взаимодействия остаются единственными межмолекулярными силами.

Зависимость потенциала дисперсионного взаимодействия от расстояния может быть представлена в виде ряда по степеням обратного расстояния, причем определяющий вклад обусловлен младшей, шестой, степенью. Таким образом, дисперсионные силы зависят от расстояния так же, как диполь-дипольные и поляризационные, но являются гораздо более близкодействующими в сравнении с кулоновским взаимодействием зарядов.

Рассмотрим наиболее простой случай взаимодействия для двух атомов водорода (рис. 48), находящихся на столь большом расстоянии,

что электроны остаются в атомных состояниях и не переходят на молекулярные орбиты. В каждом атоме центр тяжести отрицательного заряда совпадает с центром тяжести положительного (ядром). Таким образом, атомы не имеют дипольных моментов. Однако в каждый данный момент времени атомы обладают «мгновенным» дипольным моментом. Система будет обладать более низкой энергией, если эти моменты будут ориентированы в пространстве определенным образом.

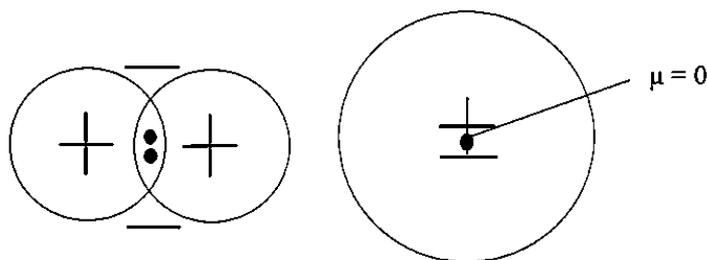


Рис. 48. Неполярная молекула водорода

Так, если в одном атоме электрон находится справа от ядра, то и в другом для уменьшения отталкивания электрону выгоднее тоже быть справа (рис. 49).

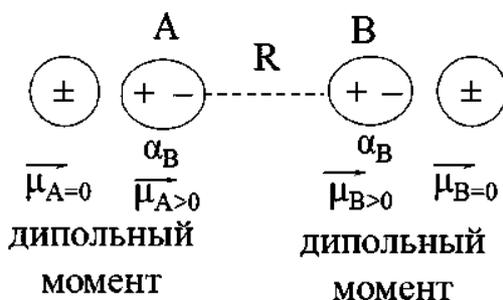


Рис. 49. Дисперсионное взаимодействие двух индуцированных диполей

Таким образом, электроны разных атомов в какой-то степени должны двигаться в такт. Это означает лишь, что в разных атомах чаще должны быть представлены конфигурации электронов, приводящие к меньшему отталкиванию. Дисперсионные силы можно рассматривать как некоторое подобие ориентационных сил и поэтому можно приближенно получить математическое выражение для этих сил на основе формулы (24). С этой целью необходимо определить аналоги величин kT и μ , входящих в это уравнение.

Ограничимся рассмотрением взаимодействия одинаковых молекул.

В 1920 году Питер Дебай установил, что энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры, а определяется дипольным моментом полярной молекулы и поляризуемостью неполярной молекулы. Известно, что энергию теплового движения, препятствующего ориентации при взаимодействии дипольных молекул, характеризует kT . Мгновенным электронным моментам мешает ориентироваться их кинетическая энергия. Согласно квантовой механике, мерой кинетической энергии может быть потенциал ионизации V . Поэтому вместо kT в уравнение (24) подставим величину V . Мгновенный дипольный момент целесообразно заменить зависящей от него величиной, которая определяется экспериментально. В рамках модели «мгновенных моментов» это будет поляризуемость молекулы. Согласно уравнению (23) дипольная молекула при температуре T имеет эффективную поляризуемость

$$\alpha = \frac{\mu^2}{3kT}.$$

Следовательно, молекула с мгновенным дипольным моментом μ должна иметь поляризуемость

$$\alpha = \frac{\mu^2}{3V}.$$

Вместо kT , согласно вышеизложенному, введен потенциал ионизации V .

Таким образом, подставляя в уравнение (24) выражения для kT и μ^2 , получим (опустив численный множитель)

$$U \approx - \frac{\alpha^2 V}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}.$$

Точная формула для одинаковых атомов имеет вид

$$U = - \frac{3\alpha^2 V}{(4\pi\epsilon_0)^2 4R^6}. \quad (25)$$

Поскольку дисперсионное взаимодействие было открыто Лондоном (1930 г.), то взаимодействие разных атомов описывается следующей формулой Лондона:

$$U = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \frac{1}{R^6}.$$

Таким образом, дисперсионные силы не зависят от температуры. Они универсальны, так как существуют в любых системах, где имеются электроны. Движение электронов «в такт» представлено лишь в слабой степени, т.е., имея высокую кинетическую энергию, электроны одной молекулы в малой степени учитывают мгновенное положение электронов другой молекулы. Результатом этого является аддитивность дисперсионных сил. Электроны одной молекулы могут учитывать положение электронов нескольких соседних молекул, что было бы, конечно, невозможно при движении электронов в такт.

Расчеты показывают, что индукционные силы малы по сравнению с ориентационными и дисперсионными и ими можно пренебречь. Для молекул, не имеющих дипольных моментов, единственным видом молекулярных сил являются дисперсионные. У дипольных молекул ориентационные силы сравнимы с дисперсионными. Относительная роль дисперсионных сил определяется обычно числом электронов.

4.3. СУММАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Суммируя энергию ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий для одинаковых молекул и объединяя все постоянные в соответствии с уравнениями (21), (24) и (25), получим энергию межмолекулярного притяжения

$$U_{\text{пр}} = -\frac{C}{r^6}, \quad (26)$$

где $C = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{2\mu^4}{3kT} + \alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2V}{4} \right).$

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

$$U_{\text{от}} = \frac{B}{r^{12}}, \quad (27)$$

где B – постоянная (константа отталкивания). Из уравнения (27) видно, что силы отталкивания начинают проявляться на очень малых расстояниях и весьма быстро растут с уменьшением r .

Полная энергия взаимодействия между молекулами:

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{от}}$$

или в соответствии с (26) и (27)

$$U = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}.$$

Это уравнение называется формулой Леннарда – Джонса. Графически данная зависимость соответствует кривым, приведенным на рис. 50. Минимум на суммарной кривой характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия U_0 и равновесное расстояние r_0 между молекулами.

Сближение атомов сопровождается выделением энергии, которая будет тем больше, чем больше перекроются электронные облака. Однако в обычных условиях, вследствие кулоновского расталкивания, невозможно достичь слияния ядер двух атомов.

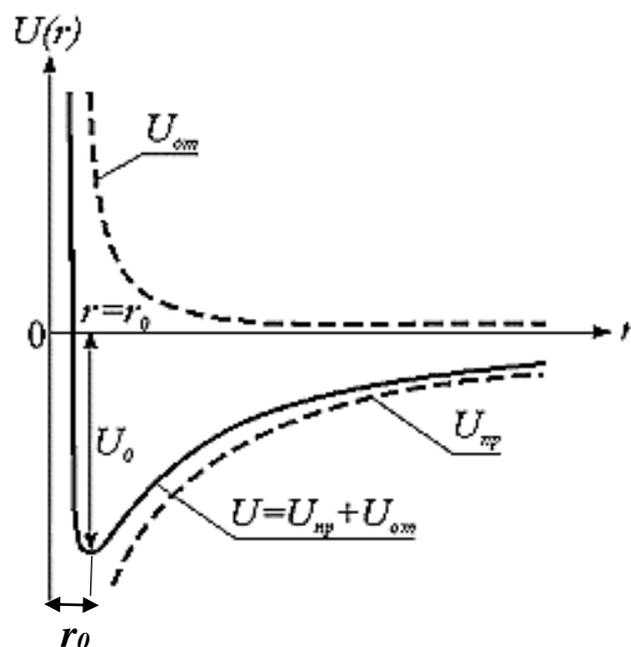


Рис. 50. Кривые потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

Таким образом, на каком-то расстоянии вместо притяжения атомов будет происходить их расталкивание. Расстояние между атомами r_0 , которому отвечает минимум на энергетической кривой, будет соответствовать длине химической связи, а энергия U_0 – энергии связи. Непременным условием образования молекулы из двух атомов, например водорода, является различие квантовых спиновых чисел их электронов. Если спины одинаковы, то образование молекулы невозможно, так как это противоречит принципу Паули. При сближении двух атомов водорода, электроны которых имеют одинаковое спиновое квантовое число, будет происходить не притяжение, а отталкивание атомов ($U_{от}$, рис. 50).

4.4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Специфической разновидностью межмолекулярных взаимодействий, промежуточной между молекулярными и химическими силами является водородная связь. Уже из названия этой связи ясно, что в ее образовании принимает участие входящий в состав молекулы атом водорода. Данная связь возникает в тех случаях, когда атом водорода связан ковалентной связью с сильно электроотрицательным атомом, что создает частичный положительный заряд на атоме водорода. Поэтому

водородная связь характерна для соединений, содержащих сильнополярные ковалентные связи: Н–F; О–Н; N–Н. Водородная связь возникает между атомом водорода одной молекулы, несущим частичный положительный заряд δ^+ , и электроотрицательным атомом другой молекулы, несущим частичный отрицательный заряд δ^- и содержащим неподелённую электронную пару. Например, молекулы воды образуют межмолекулярные ассоциаты, обладающие трехмерной сетчатой структурой (рис. 51).

Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением, которому благоприятствуют малые размеры атома водорода, что позволяет ему сблизиться с электроотрицательным атомом.

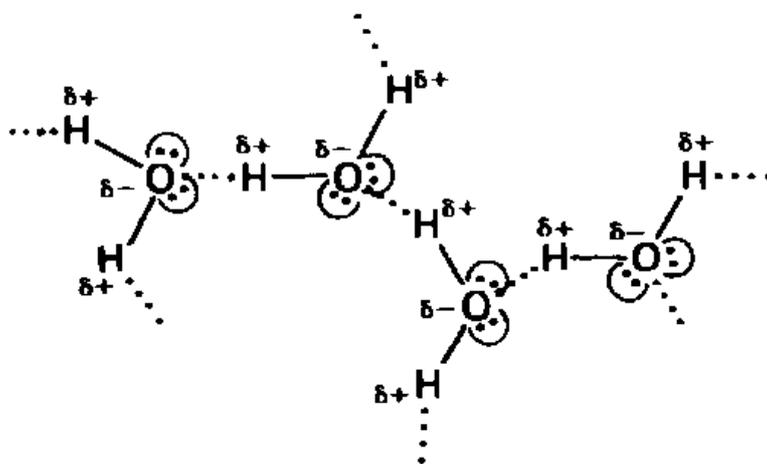


Рис. 51. Водородная связь в воде

В ряде случаев атом водорода связывается не с одним атомом, как это отвечало бы его валентности, а с двумя. Эта связь обусловлена тем, что смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу с уникальными свойствами, которая, если рассматривать её как катион:

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).

Таким образом, маленький, положительно заряженный ион водорода способен дать значительную энергию связи с соседними отрицательными ионами, а координационное число два может определяться

геометрическими обстоятельствами (больше двух атомов не могут приблизиться к малому катиону водорода).

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.

Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии (это область химии, исследующая супрамолекулярные структуры, т.е. ансамбли, состоящие из двух и более молекул, удерживаемых вместе посредством межмолекулярных взаимодействий). Она определяет структуру белков, двойной спирали ДНК (рис. 52), воды и льда, полимеров, а также оказывает влияние на свойства многих растворов.

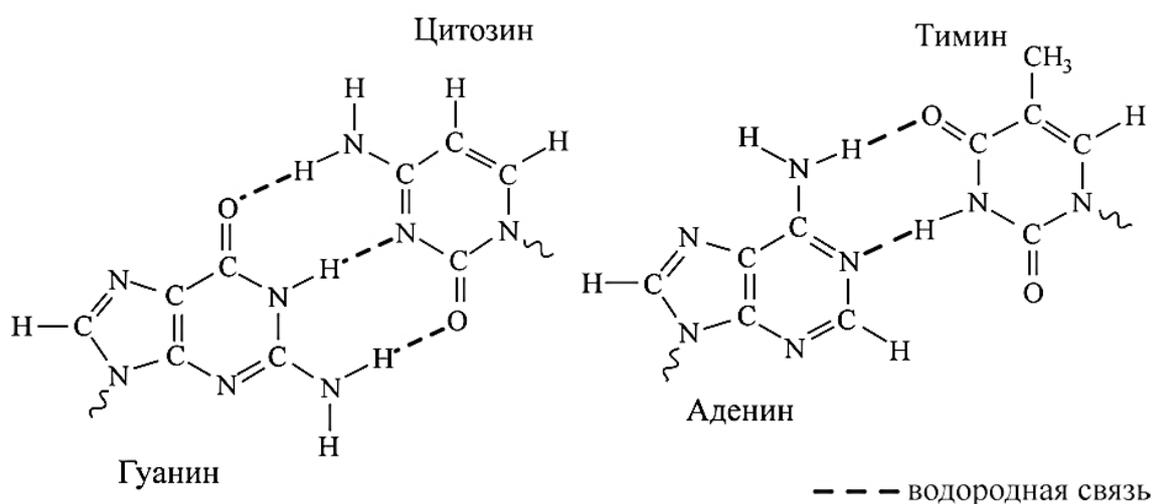


Рис. 52. Водородные связи между азотистыми основаниями, определяющие структуру ДНК

При образовании водородной связи между молекулами (межмолекулярная водородная связь), последние образуют довольно прочные пары, цепочки, кольца. Так, муравьиная кислота и в жидком и в газообразном состоянии существует в виде димеров (рис. 53):

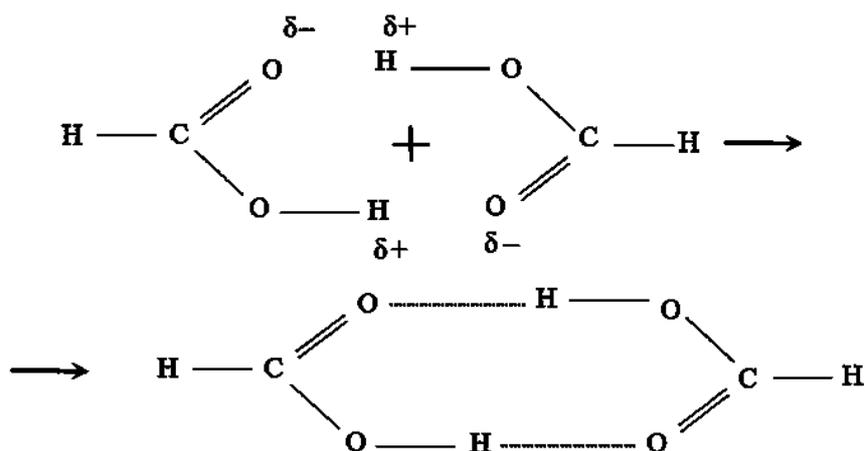


Рис. 53. Межмолекулярная водородная связь муравьиной кислоты

Способность к ассоциации отличает воду, аммиак, спирты и многие другие жидкости от неассоциированных жидкостей (например, от углеводов).

Прочность димера (рис. 53) определяется двумя водородными связями, осуществляемыми каждым атомом водорода с кислородом «чужой» молекулы.

Энергия водородной связи меняется в широких пределах от 5 до 100 кДж/моль, однако обычно водородная связь намного слабее ковалентной связи (рис. 54). В зависимости от энергии, водородная связь имеет различный характер: от чисто электростатического (слабая связь) до преимущественно ковалентного (сильная связь).

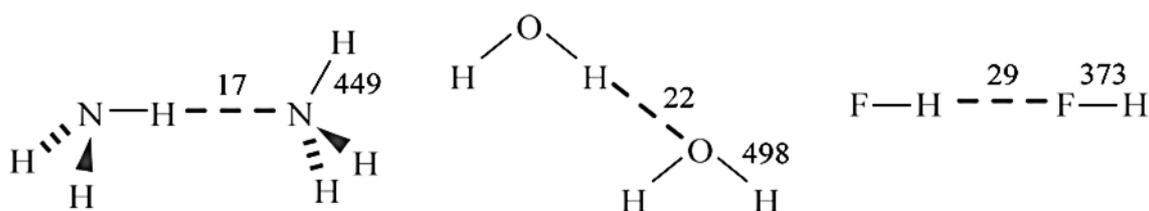


Рис. 54. Сравнение энергий водородных и ковалентных связей (в кДж/моль)

Как правило, водородная связь играет решающую роль в межмолекулярном взаимодействии, хотя известны и многочисленные примеры внутримолекулярных водородных связей. Внутримолекулярная водородная связь присутствует в многоатомных спиртах, углеводах, белках и других органических веществах (рис. 55).

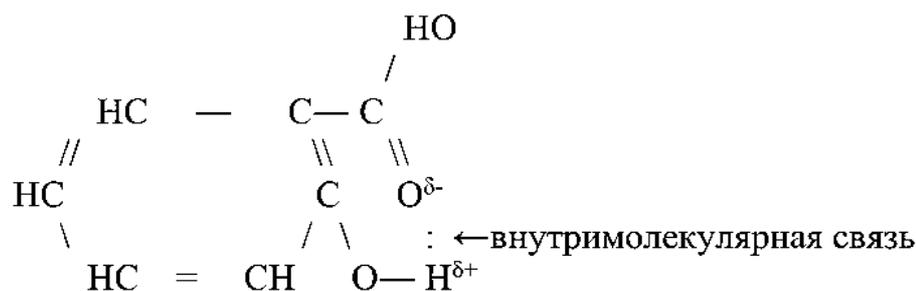


Рис. 55. Водородные связи в молекуле салициловой кислоты

Большую роль играет водородная связь и в прочности ряда кристаллических тел. Так, твердая борная кислота состоит из слоев молекул $\text{B}(\text{OH})_3$, которые связаны между собой водородными связями.

Наличием водородных связей обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе воды. Трехатомная молекула H_2O образует четыре водородные связи. В их образовании принимают участие оба атома водорода, а атом кислорода, имеющий две неподеленные электронные пары, образует две водородные связи с атомами водорода соседних молекул воды (рис. 56).

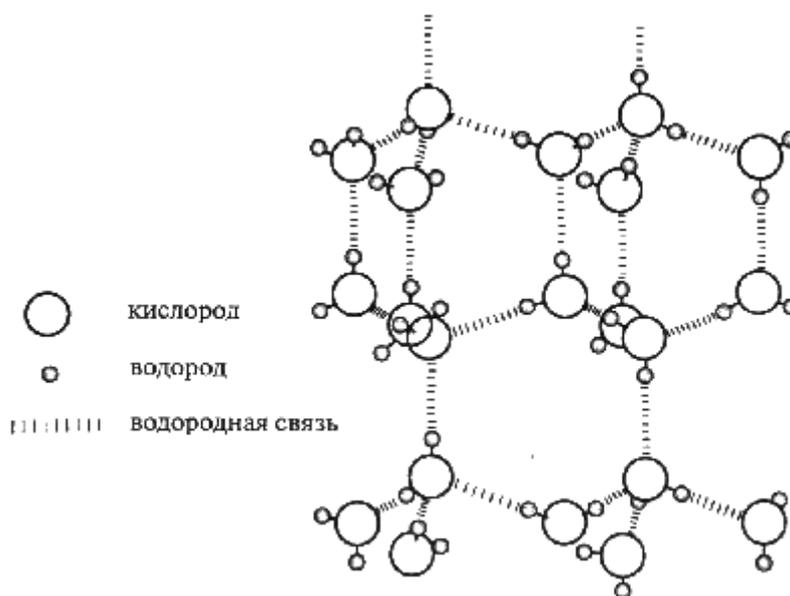


Рис. 56. Трехмерная сетчатая структура воды

Если бы не было водородных связей, то температуры плавления и кипения воды были бы существенно ниже, как это наблюдается у других водородных соединений неметаллов. Температуры кипения некоторых халькогеноводородов представлены в табл.5.

Таблица 5. Температура кипения халькогеноводородов

	H ₂ Te	H ₂ Se	H ₂ S	H ₂ O
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-2	-42	-60	100

Сильные водородные связи между молекулами воды препятствуют ее плавлению и испарению.

Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды – при плавлении ее плотность возрастает. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода – из других молекул воды. В результате образуется очень рыхлая «ажурная» структура. Вот почему лед такой легкий.

При плавлении льда около 10% водородных связей разрушается, и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание, с одной стороны, должно вызывать увеличение объема воды. Это происходит со всеми веществами.

Но, с другой стороны, водородные связи продолжают разрушаться, а это должно приводить к уменьшению объема воды. В результате плотность воды изменяется неравномерно. Наибольшее значение (1,00 г/мл) она имеет при температуре 4°C. Такова зимняя температура вблизи дна пресноводных водоемов, где скапливается вода с максимальной плотностью.

При замерзании вода расширяется и занимает больший объем. Плотность льда (0,92 г/мл) – меньше, чем плотность жидкой воды. Поэтому лед плавает на поверхности воды. Если бы у льда была более высокая плотность, по мере замерзания он опускался бы на дно, что сделало бы жизнь в водоемах зимой невозможной.

Наличие водородных связей влияет и на кислотные свойства многих веществ. Фтороводородная кислота, в отличие от других галогеноводородных кислот является слабой так как атомы водорода связаны сразу с двумя атомами фтора, что препятствует их отщеплению (по той же причине большинство карбоновых кислот являются слабыми). Благодаря особо прочным водородным связям фтороводородная кислота – единственная одноосновная кислота, способная образовывать кислые соли, например NaHF₂.

Вопросы для самоконтроля

1. История открытия сил межмолекулярного взаимодействия.
2. Дайте определение понятию межмолекулярное взаимодействие. От чего оно зависит?
3. Основные отличия между силами межмолекулярного и химического взаимодействия.
4. Виды сил межмолекулярного взаимодействия.
5. Зависимость ориентационных молекулярных сил от температуры.
6. От каких параметров зависит энергия индукционного взаимодействия?
7. Влияние температуры на энергию ориентационного взаимодействия.
8. Связь дисперсионного взаимодействия и поляризуемости молекул.
9. «Мгновенный» дипольный момент атомов водорода.
10. Дисперсионное взаимодействие двух индуцированных диполей.
11. Причина универсальность дисперсионных сил?
12. Какое взаимодействие свойственно молекулам, у которых отсутствует дипольный момент?
13. Причина возникновения сил отталкивания.
14. Суммарное взаимодействие.
15. При каких условиях потенциальная энергия двух взаимодействующих молекул имеет минимальное значение?
16. Параметры, определяющие энергию связи.
17. Принцип образования водородной связи.
18. Свойства атома водорода, несущего частично положительный заряд.
19. Внутри- и межмолекулярная водородная связь.
20. Уникальные свойства веществ с водородной связью.
21. Энергия водородной связи.

Глава 5. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

5.1. СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

В газах молекулы совершенно хаотично распределены по пространству. Газ может считаться примером бесструктурной системы. Противоположный пример дают твердые тела, атомы которых располагаются в строго определенных местах пространства, называемых узлами кристаллической решетки. Следовательно, кристаллические твердые тела имеют четко определенную внутреннюю структуру.

Первоначально считалось, что жидкости по своей структуре уподобляются газу, т. е. являются бесструктурными образованиями. Так, обладая текучестью, жидкости подобно газам принимают форму того сосуда, в котором находятся. При таком подходе жидкость в структурном смысле считалась просто достаточно плотным газом. Однако эксперименты показали, что это не так. Существование этих экспериментов состоит в следующем. Если твердое кристаллическое тело облучать рентгеновским излучением, то картина рассеянных твердым телом лучей не является беспорядочной. Она настолько упорядочена, что из ее анализа можно сделать выводы о строении кристаллической решетки твердого тела, т. е. картина рассеянного рентгеновского излучения отражает структуру кристаллической решетки твердого тела.

При прохождении рентгеновского излучения через газ никаких признаков регулярности в рассеянном излучении обнаружить не удастся. Отсюда делаются заключения, что газ является бесструктурным образованием. Однако при прохождении через жидкость образуется рассеянное рентгеновское излучение, которое не так упорядочено, как в случае твердых тел, но и не так беспорядочно, как в случае газов. Поэтому можно сказать, что жидкости обладают некоторой структурой, которая не так сильно выражена, как у твердых тел, но отличается от структуры газов.

Жидкости отличаются от твердой фазы большей подвижностью частиц, текучестью и изотропностью, то есть одинаковостью физических свойств по различным направлениям. Между частицами жидкости существуют равномерно распределенные по объему и перемещающиеся пустоты с размерами, сопоставимыми с размерами частиц.

Жидкости присущ определенный объем. Она стремится принять такую форму, которая способствовала бы минимальной площади ее поверхности, так как для увеличения поверхности жидкости требуется дополнительная энергия, которая определяется поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение возникает из-за неуравновешенности межмолекулярных сил, действующих у поверхности жидкости. Оно минимально, когда жидкость принимает сферическую форму.

Жидкости характеризуются компактным расположением частиц, что вызывает малую их сжимаемость по сравнению с газами. Частицы в жидкости образуют лабильные упорядоченные агрегаты («ближний порядок»), разделенные областями беспорядочного расположения частиц. Агрегаты частиц не имеют резких границ: перемещаясь в жидкости, они теряют одни частицы и приобретают другие, могут полностью разрушиться и возникнуть вновь. При понижении температуры агрегаты частиц увеличиваются в размерах, приобретают большую стабильность и упорядоченность в расположении частиц. Вблизи температуры кристаллизации агрегаты превращаются в зародыши кристаллизации твердой фазы.

Итак, по внутренней структуре жидкости занимают промежуточное место между твердыми телами (наличие дальнего порядка) и газами, в которых отсутствует какая-либо структура и движение частиц беспорядочно. Отсюда для жидкости характерно, с одной стороны, наличие определенного объема, а с другой – отсутствие определенной формы. Первое обстоятельство сближает их с твердыми телами, второе – с газами.

При рассмотрении ряда вопросов оказалось удобнее представлять жидкость как в некотором смысле разупорядоченное твердое тело, так как в жидком состоянии силы взаимодействия между частицами достаточно прочны, чтобы препятствовать беспорядочному их перемещению, но все же недостаточны для прекращения перемещения частиц относительно друг друга. Так, в одном из подходов жидкость рассматривается как кристалл, в котором часть ячеек не заполнена.

Известно, что у жидкости вблизи температуры затвердевания упорядоченность внутренней структуры становится более четко выраженной. Напротив, по мере приближения жидкости к температуре кипения усиливается беспорядок во взаимном расположении частиц. Таким образом, по своим свойствам и строению жидкости гораздо ближе

стоят к твердым телам, чем к газам, особенно при температурах, близких к температуре плавления. Такое заключение также вытекает из сравнения свойств твердых и жидких тел.

1. Процесс плавления сопровождается небольшим увеличением объема (отметим, что имеются исключения для некоторых веществ, например H_2O в форме льда), которое обычно не превышает 10 %. Это означает, что расстояние между соседними частицами в жидкости мало изменяется при плавлении – не более чем на 2 %. При переходе же жидкости в газообразное состояние объем увеличивается значительно, например при переходе воды в пар – в 1000 раз.

2. Энтропия при переходе тела из твердого состояния в жидкое увеличивается на значительно меньшую величину (примерно в 10 раз) по сравнению с изменением энтропии при испарении.

3. Коэффициенты сжимаемости жидкости и твердого тела близки и во много раз меньше, чем у газа.

4. Жидкости и твердые тела имеют поверхностное натяжение, а газ нет.

5. В определенных условиях жидкости, как и твердые тела, обладают хрупкостью. Так, при ударе летящей пули о струю воды последняя, как фиксирует кино съемка, разлетается в виде осколков типа кусочков льда, но не капель. Жидкость становится хрупкой при очень быстрых деформациях, например при взрывах в жидкости могут возникать кратковременные трещины.

Близость свойств твердого и жидкого состояний позволяет объединять эти два состояния и называть их общим термином – конденсированное состояние вещества.

Полное описание различных свойств жидкостей должно опираться на некоторые базовые функции, передающие наиболее важные её характеристики. Количественной характеристикой упорядоченности структуры может служить бинарная функция распределения, описывающая ближний порядок. Рассмотрим жидкость, состоящую из атомов. Выберем внутри такой жидкости шаровой слой с внутренним радиусом r и наружным $r + dr$ с центром в ядре произвольной частицы. Среднее число атомов $dn(r)$, попавших в слой, будет пропорционально объему $4\pi r^2 dr$ и некоторому множителю $R(r)$, зависящему от r и называемому парной функцией радиального распределения атомов (отметим, что в некоторых учебниках данную функцию обозначают $g(r)$):

$$dn(r) = 4\pi r^2 dr R(r) \quad (28)$$

Функция $R(r)$ по своему смыслу является локальной плотностью числа частиц по отношению к произвольному атому, выбранному за начало координат. На достаточно большом расстоянии r по сравнению с межатомным расстоянием атомы не испытывают влияния центральной частицы и поэтому располагаются независимо от неё. В этом случае величина $R(r) = R_0$ и представляет среднюю плотность числа частиц. На расстоянии r_0 меньшем, чем диаметр атома, в шаровой слой не попадает ни одного ядра атома, и поэтому здесь $R(r) = 0$. В промежуточной области функция $R(r)$ осциллирует около значения R_0 и имеет несколько минимумов и максимумов. Некоторые межатомные расстояния вблизи центральной частицы реализуются более часто. Наличие этих элементов упорядочения в жидкости и получило название «ближнего порядка». Из уравнения (28) вытекает зависимость

$$\frac{dn(r)}{dr} = 4\pi r^2 R(r) ,$$

представляющая собой среднее число частиц, приходящихся на единичную толщину шарового слоя. Часто вместо функции $R(r)$ используется функция радиального распределения атомной плотности $\rho(r)$, эти зависимости связаны между собой следующим соотношением:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} ,$$

где ρ_0 – среднее число частиц в единице объема ($\rho_0 = NA/V$; NA – число Авогадро, V – атомный объем). Зависимость функции $4\pi r^2 dr R(r)$ от r (или $4\pi r^2 \rho(r)$, от r) представляют графически. На рис. 57 изображено атомное распределение для жидкого цинка. Площадь пика, соответствующая первому максимуму, отвечает среднему координационному числу в жидкости.

Необходимые данные для построения кривой радиального распределения получают по кривым интенсивности рассеяния рентгеновских лучей.

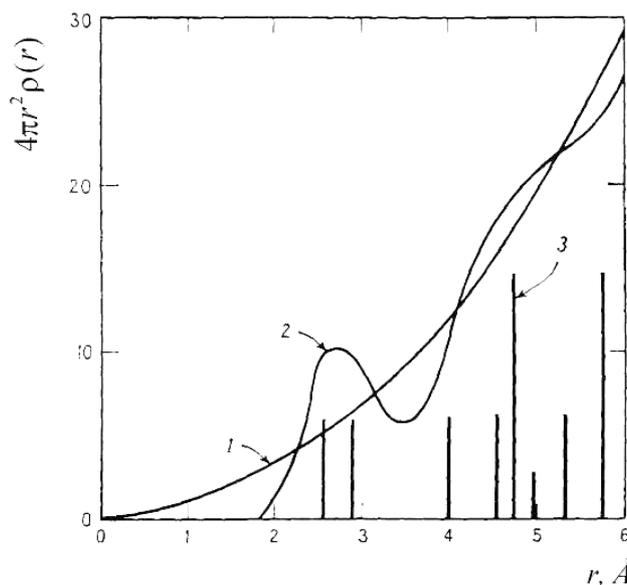


Рис. 57. Атомное распределение в жидком цинке от любой частицы, взятой за центральную: 1 – газ; 2 – жидкость; 3 – твердое

Важность парной функции распределения состоит в том, что с ее помощью можно рассчитать потенциальную энергию взаимодействия.

5.2. ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ

Чистые жидкие металлы относят к так называемым простым жидкостям, которыми являются сжиженные инертные газы с Ван-дер-Ваальсовыми силами взаимодействия. Простые жидкости состоят из сферически симметричных частиц, между которыми действуют ненаправленные и ненасыщенные силы связи. Молекулы таких жидкостей обладают сферическим потенциалом взаимодействия и не обнаруживают специфических связей, действующих в каком-либо определенном направлении, как в случае гомеоплярных или водородных связей.

В жидких чистых металлах межчастичная связь осуществляется коллективизированными валентными электронами. Эта связь, как и Ван-дер-Ваальсова связь, ненаправлена и ненасыщена. Металлические ионы, составляющие расплав, сферически симметричны, так как имеют структуру внешних электронных оболочек, аналогичную структуре оболочек атомов благородных газов. Подобное отождествление структуры сжиженных инертных газов и жидких металлов может быть оправдано лишь при относительно больших перегревах металлов над

точкой плавления. При небольших же перегревах можно предположить, что жидкие металлы ближе по своей структуре к кристаллическому состоянию, но в то же время имеют и свои характерные особенности.

Для изучения структуры жидких металлов используют упругорассеиваемые частицы – рентгеновские фотоны, электроны или нейтроны. Все они имеют длину волны порядка межатомных расстояний. При исследовании на объект направляют концентрированный пучок этих частиц, регистрируют получаемую дифракционную картину, на основании которой судят о строении вещества. Наибольшее распространение в структурном анализе жидких металлов получили рентгеновские лучи.

В жидких металлах рентгеновские лучи, рассеянные одним атомом, интерферируют с лучами, рассеянными его ближайшими соседями. Причем ближайшие соседи и расстояние между ними непрерывно изменяются вследствие высокой подвижности атомов в жидких металлах, поэтому возникающий дифракционный эффект является результатом усредненного во времени распределения атомов. При этом среднее распределение не зависит от атома, выбранного за начало отсчета. На основе кривых интенсивности рассеянного излучения (как уже говорилось выше) рассчитывают и строят кривые радиального распределения атомной плотности $\rho(r)$.

Все металлы, независимо от их структуры в твердом состоянии, в жидком состоянии имеют сходное (но не аналогичное) строение, выражающееся в примерно одинаковом характере кривых радиального распределения атомной плотности $4\pi r^2\rho(r)$ (как показано на рис. 57). Радиус первой координационной сферы в жидких металлах равен межатомному расстоянию при плотнейшей упаковке атомов, причем величина первого координационного числа лежит в пределах 8 – 12, средний радиус взаимодействия в расплавах равен трем межатомным расстояниям. При переходе в жидкое состояние различных металлов, резко отличающихся по структуре и свойствам в твердом состоянии, происходит своего рода усреднение характера расположения атомов и не наблюдается резкого различия в строении их жидкости.

5.3. ЖИДКАЯ ВОДА

Подобно твердому телу жидкость обладает определенной структурой. Структура и физические свойства жидкости зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц, а также от характера и интенсивности сил, действующих между ними. Так для воды большую роль в ассоциации молекул в комплексы играют водородные связи. Способность к образованию водородных мостиков у воды выражена особенно сильно благодаря тому, что в каждой молекуле имеются два атома водорода и две неподеленные электронные пары, которые могут быть акцепторами атомов водорода. В жидкой воде находятся в динамическом равновесии молекулярные ассоциаты, содержащие до 100 молекул воды, представляющие собой осколки структуры льда. У неполярных молекул взаимодействие и взаимное расположение обуславливаются дисперсионными силами. Поскольку эти силы ненасыщаемы и ненаправлены, то и жидкости с неполярными молекулами характеризуются высокими координационными числами в комплексах, как и в жидких металлах, ибо металлическая связь так же ненасыщаема и ненаправлена. Иначе говоря, общие закономерности образования комплексов для жидких тел такие же, как и для твердых тел. Отличие заключается в отсутствии жесткости в структуре и дальнего порядка в расположении частиц.

Из жидких тел для неорганической химии наибольший интерес представляет вода. Структура жидкой воды напоминает структуру льда, где важную роль играют водородные связи (рис. 58). Молекулы H_2O также соединены друг с другом посредством водородных связей, и для большинства молекул сохраняется тетраэдрическое окружение. Однако в отличие от льда в жидкой воде проявляется лишь ближний порядок – за счет изгиба и растяжения водородных связей относительное расположение тетраэдрических комплексов оказывается неупорядоченным.

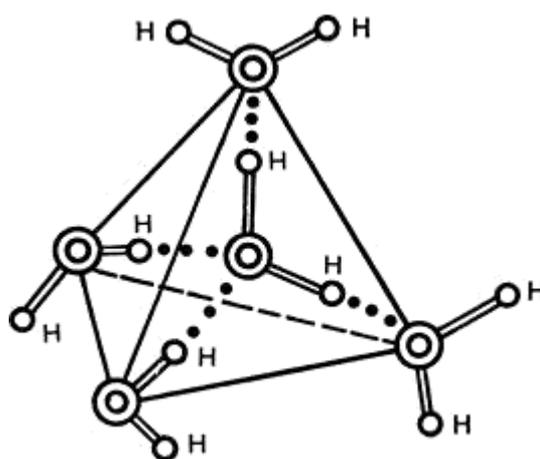


Рис. 58. Структура жидкой воды

Кроме того, вследствие перемещения молекул часть водородных связей разрывается и состав комплексов постоянно меняется. Непрерывное перемещение частиц определяет сильно выраженную самодиффузию жидкости и ее текучесть.

Итак, каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами; между ними располагаются атомы водорода; два из них соединены с данным атомом кислорода полярной ковалентной связью, два других – водородной связью, т.е. входят в состав двух других молекул воды. Создается ажурная структура, далекая от плотной упаковки (рис. 59). Отсюда небольшая плотность и значительная рыхлость льда. Отдельные молекулы воды могут путем быстрого обмена ($\sim 10 - 11$ с) присоединяться к ассоциату или отщепляться от него. В этих агрегатах (кластерах) имеют не только тетраэдрические (как в твердой воде), но и нететраэдрические (изогнутые) водородные мостики, в которых атомы водорода несколько смещены в сторону от линии, соединяющей атомы кислорода. Так, упаковка молекул воды становится более плотной, что проявляется в аномальном увеличении плотности при плавлении льда. В итоге, нагревание воды, с одной стороны, приводит к её расширению, т.е. к увеличению объема, с другой стороны, оно вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшение объема. Лишь при температуре выше 4°C эффект разрушения тетраэдрической структуры перекрывается обычным термическим расширением благодаря усилению теплового движения молекул. В результате плотность воды проходит через максимум при 4°C .

Кластерной структурой объясняются и другие аномалии воды – высокие значения теплоты испарения, поверхностного натяжения и удельной теплоемкости а также влияние на свойства воды растворенных в ней веществ.

Д. Бернал и У. Фаулер, впервые проделавшие тщательное рентгеноструктурное исследование воды, установили, что в воде остаются фрагменты структуры льда – «кристаллические островки». Для большей части молекул в жидкой воде сохраняется тетраэдрическое окружение, которое они имели в структуре льда.

Наличие элементов кристаллической структуры наряду со значительной величиной дипольного момента молекулы воды обуславливает очень большое значение диэлектрической проницаемости воды

Таким образом, жидкость имеет определенную структуру, хотя и не так ярко выраженную, как кристаллическая структура твердого тела. Однако имеется много случаев, когда жидкость имеет еще более ярко выраженную структуру, чем просто наличие структуры ближнего порядка. Оказывается, для многих веществ, особенно для органических материалов, вообще нельзя говорить о переходе из твердого состояния в жидкое как об одном переходе. У них переход из твердого состояния в жидкое состоит из последовательности переходов, при каждом из которых изменяются состояние и строение вещества, и нельзя сказать, что оно находится либо в жидком, либо в твердом состоянии. Механические свойства и структура веществ в этих промежуточных состояниях являются промежуточными между жидким и кристаллическим состояниями. Вещество в таких промежуточных состояниях называется жидким кристаллом.

Жидкокристаллическое состояние было открыто в результате наблюдений за процессами плавления. При плавлении некоторых веществ образуется мутная жидкость, обладающая светорассеянием и двойным лучепреломлением. Образование жидкокристаллического состояния при плавлении сопровождается частичным разрушением дальнего порядка. При дальнейшем нагревании мутный расплав переходит в прозрачную жидкость, обладающую изотропными свойствами. Жидкие кристаллы – вещества, находящиеся в состоянии, промежуточном между изотропным жидким, когда свойства среды одинаковы, независимо от направления, и твердым кристаллическим. Они сохраняют основные свойства жидкости, например, текучесть, и обладают анизотропией, т.е. зависимостью свойств от направления, характерной для твердых кристаллов. Своеобразие структуры жидких кристаллов проявляется в том, что образующие их частицы могут свободно перемещаться друг относительно друга, при этом их ориентация сохраняется.

По способу получения различают два типа жидких кристаллов: термотропные и лиотропные. Первые образуются при нагревании твердых кристаллов или при охлаждении изотропных жидкостей и существуют в некотором температурном интервале. Вторые образуются при растворении твердых органических веществ, например, в воде или других растворителях. Оба типа жидких кристаллов имеют несколько модификаций – жидкокристаллических фаз.

Молекулы жидких кристаллов имеют удлиненную линейную форму, что позволяет в жидком состоянии сохранять дальний порядок. Промежуточное жидкокристаллическое состояние часто называют мезоморфным («мезос» – промежуточный), а само вещество – мезофазой. Наиболее часто жидкокристаллическое состояние встречается у органических веществ, молекул которых имеют удлиненную или дискообразную форму. Известно несколько тысяч органических соединений, относящихся к жидким кристаллам. Представителем типичного термотропного жидкого кристалла является 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина (МББА) по форме похожи на стержни (рис. 60).

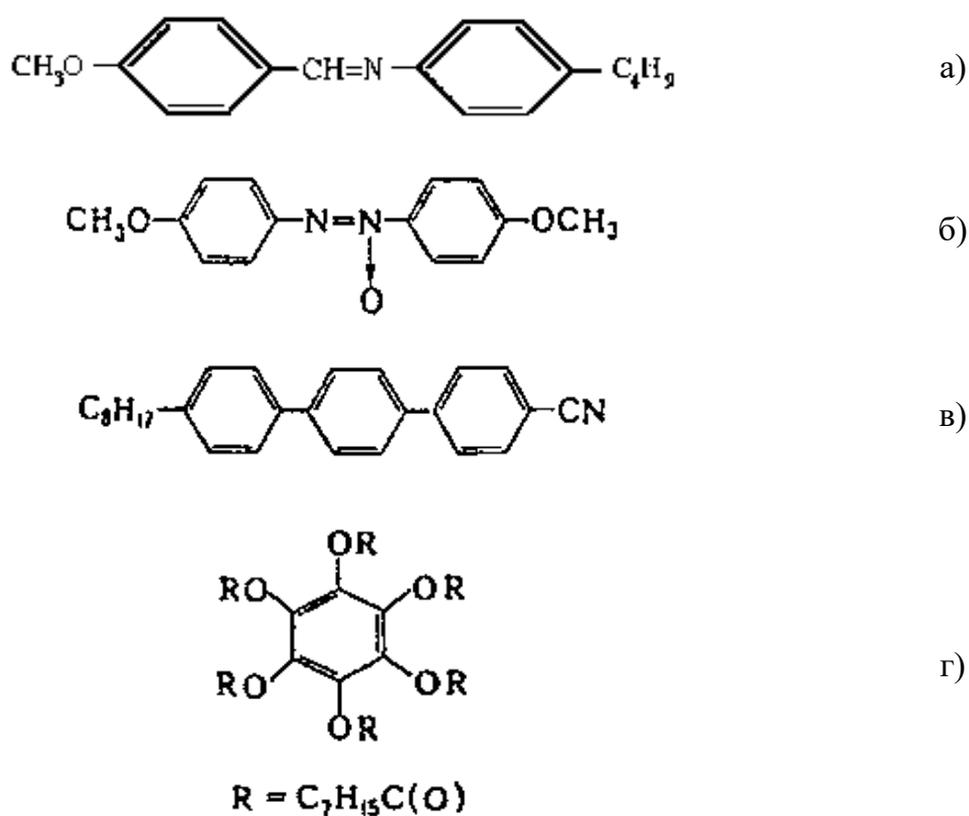
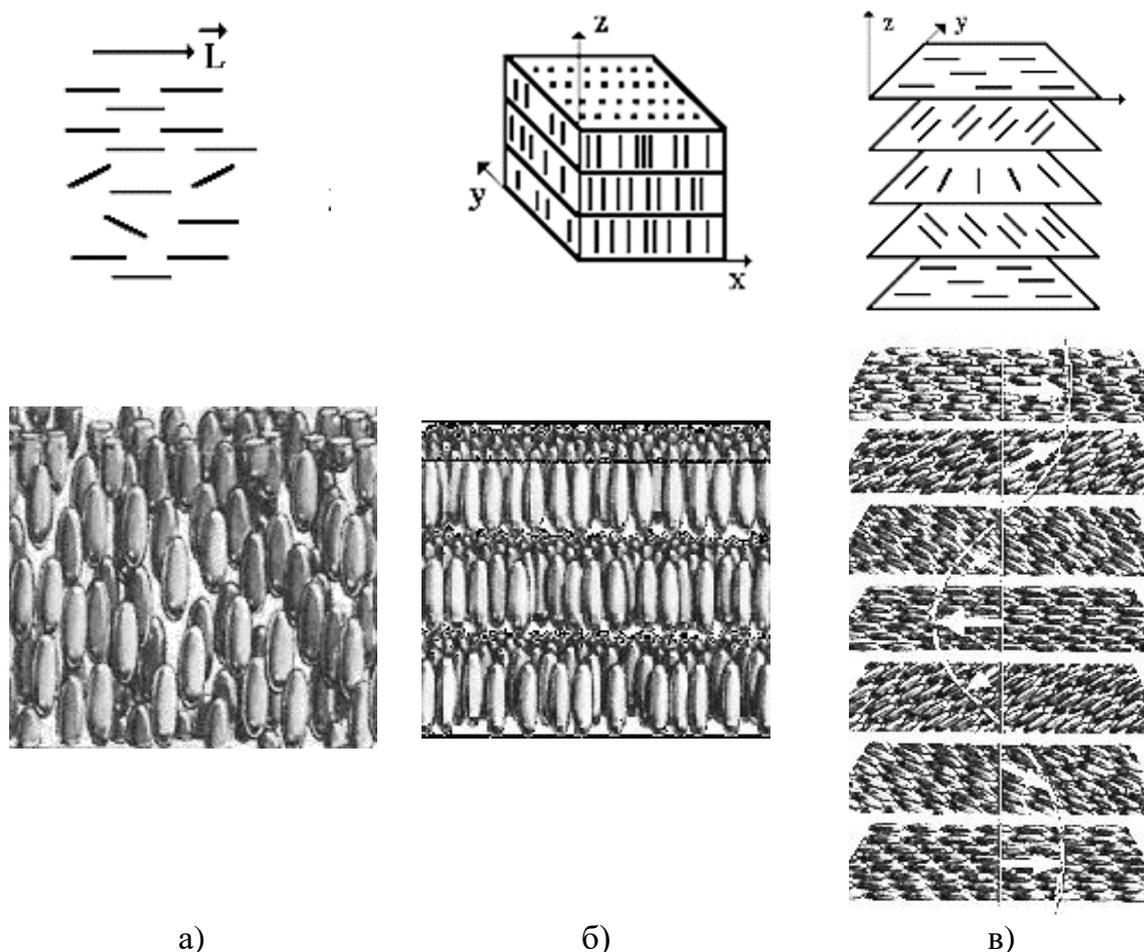


Рис. 60. Жидкие кристаллы:
а – 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (нематик);
б – 4,4'-азоксианилол (нематик);
в – 4-циано-4'-октилтерфенил (нематик);
г – бензолгекса-*n*-гептаноат

Своеобразное сочетание свойств, присущих как жидкостям, так и кристаллам, обусловлено особенностью внутренней молекулярной структуры жидких кристаллов. Различаются три основных типа жидких кристаллов: нематический, смектический и холестерический (рис. 61, 62). Наличие нескольких бензольных образований (колец) до 2 и 3 в молекуле типично для жидких кристаллов. Для описания дальнего ориентационного порядка молекулярных осей вводят единичный вектор L , называемый директором. Он указывает направление, вдоль которого в среднем ориентированы молекулярные оси. Одноосные жидкокристаллические фазы классифицируются по виду функции плотности вещества $\rho(r)$, где r – пространственная координата, их локальной ориентации $L(r)$. Фазу с постоянными r и L называют нематиком (от греч. «нема» – нить), которая как обычная жидкость характеризуется хаотическим распределением центров тяжести молекул (рис. 61,а).



а) нематический; б) смектический; в) холестерический

Нематические жидкокристаллические вещества содержат нитевидные частицы, которые либо прилипают к стенкам сосуда, либо остаются свободными. Эти нити выглядят «причесанными» и направлены параллельно друг другу, но могут скользить вверх и вниз. Подходящая аналогия для нематических жидких кристаллов – длинная коробка с короткими карандашами, которые могут свободно поворачиваться вокруг своей оси, перемещаться вдоль коробки, но никогда не встают поперек. Нематические жидкие кристаллы не такие упорядоченные, как смектические. Тем не менее они тоже оптически анизотропны и под микроскопом дают «муаровую» текстуру с чередующимися светлыми и темными полосами. Частицы нематического жидкого кристалла реагируют на электрическое и магнитное поле так же, как железные опилки, располагаясь самым упорядоченным образом вдоль силовых линий поля.

Смектические (от греч. «смегма» – мыло, т.к. впервые они были обнаружены среди мыл) жидкие кристаллы характеризуются постоянной L , а $\rho(r)$ периодична вдоль выделенной оси, например, z и постоянна в плоскости xu (рис. 61,б). Молекулы в смектиках располагаются слоями, которые могут скользить друг относительно друга (текучесть), а относительно оси z они ведут себя как твердое тело. Смектические жидкие кристаллы могут быть образованы веществами, молекулы которых имеют вытянутую сигарообразную форму, причем они ориентированы параллельно друг другу и образуют тонкий слой. Внутри слоев, в боковых направлениях, строгая периодичность в расположении молекул отсутствует. Смектическими жидкими кристаллами являются, например, радужные мыльные пузыри. Смектический слой обладает важнейшим свойством твердого кристалла – анизотропией оптических свойств, так как вдоль длинной оси молекул свет распространяется с меньшей скоростью, чем поперек нее, и показатели преломления в жидком кристалле в этих направлениях различны.

Холестерики характеризуются постоянной зависимостью $\rho(r)$ и макроскопической модулированной структурой, а концы векторов L образуют в пространстве спираль (рис. 61,в). В плоскости xu они обладают текучестью, а вдоль оси спирали – их механические свойства сходны со свойствами смектиков.

Холестерические жидкие кристаллы – это в основном производные холестерина. Они впервые были обнаружены среди производных

холестерина, причем сам холестерин не является жидким кристаллом. Здесь плоские и длинные молекулы собраны в слои (как у смектических), но внутри каждого слоя расположение частиц похоже больше на нематические жидкие кристаллы. Интересно то, что тончайшие соседние молекулярные слои в холестерическом жидком кристалле немного повернуты друг относительно друга, благодаря чему стопка подобных слоев описывает в пространстве спираль. В силу столь своеобразного строения эти жидкие кристаллы обладают необычными оптическими свойствами. Обычный свет, проходя через такие вещества, распадается на два луча, которые преломляются по-разному. Когда бесцветный, как вода, холестерический жидкий кристалл попадает в зону с меняющейся температурой, он принимает яркую окраску.

Некоторые жидкие кристаллы могут находиться и в смектическом, и в нематическом состояниях. Фазовые превращения таких веществ из кристаллического состояния в жидкое при повышении температуры проходят по схеме: кристалл смектическая фаза – нематическая фаза – жидкость. Все эти превращения – фазовые переходы первого рода, сопровождающиеся изменением внутренней энергии, плотности и энтропии системы. Энтальпия перехода жидкого кристалла в жидкость в десятки раз меньше энтальпии плавления, а энтальпия перехода смектической фазы в нематическую еще меньше.

Таким образом, многие жидкие кристаллы существуют в определенном температурном интервале (термотропные): ниже определенной температуры существует твердый кристалл, выше – изотропная жидкость. Жидкие кристаллы являются промежуточными между жидкостями и кристаллами по степени молекулярной упорядоченности. Свойствами жидких кристаллов являются: оптическая активность, двулучепреломление. Вследствие низкой энергии связи между ориентированными молекулами жидкие кристаллы легко изменяют свою структуру под действием электрических и магнитных полей, света, давления, температуры, часто – с изменением цвета. Время отклика на внешнее воздействие может составлять $1 \cdot 10^{-4}$ с. Благодаря таким свойствам жидкие кристаллы нашли широкое применение в индикаторных устройствах электронных часов и микрокалькуляторов, дисплеях, телевизионных экранах и других устройствах записи и хранения информации.

5.5. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Сейчас однозначно установлено, что свойства твердых тел определяются типом и параметрами химической связи в них и как следствие – внутренней структурой тела.

По типу преобладающего взаимодействия между частицами в твердом теле в отдельную большую группу выделяют ионные кристаллы. Ранее уже была рассмотрена связь между двумя атомами, обладающими различными значениями электроотрицательности, благодаря чему взаимодействие между ними можно было трактовать как результат кулоновского притяжения разнозаряженных ионов и отталкивания из-за малой сжимаемости электронных оболочек. Известно, что о чисто ионном взаимодействии в реальных молекулах говорить нельзя, так как вклад ионного взаимодействия в химическую связь (или степень ионности), может быть близок к единице, но никогда не равен ей.

Многочисленные данные говорят о том, что для кристаллов рассматриваемого типа ход потенциальной кривой подобен тому, что имеет место в случае двухатомных молекул. Многочисленные данные говорят о том, что для кристаллов рассматриваемого типа ход потенциальной кривой подобен тому, что имеет место в случае двухатомных молекул. Обнаружено, однако, что потенциальная энергия кристаллического тела отличается от реальных значений в 1,5 – 5,0 раз.

Указанное несоответствие энергий связи в молекулах и в кристаллах связано с тем, что в кристалле же каждая частица связана силами электростатического притяжения не с одной противоположно заряженной частицей, но по меньшей мере – с четырьмя и более. Оказывает также влияние взаимное притяжение и удаленных частиц в кристалле. При этом, разумеется, одинаково заряженные частицы отталкиваются друг от друга, но в итоге баланс оказывается все же в пользу сил притяжения: потенциальная энергия кристалла понижается в несколько раз. Очевидно, чем ниже потенциальная энергия кристалла, тем более устойчиво его состояние, тем стабильнее его структура. В качестве энергетической характеристики связи в кристалле оказалось удобнее использовать не потенциальную энергию его, а энергию, отсчитываемую от нуля до минимума потенциальной кривой, она получила название энергии кристаллической решетки $E_{кр}$.

Энергия кристаллической решетки – это количество энергии, которое понадобилось бы для разложения одного моля кристаллического вещества на составляющие его структурные единицы и удаление их на бесконечное расстояние друг от друга.

В случае ионных кристаллов такими структурными единицами являются ионы в узлах решетки. При образовании кристалла эта энергия выделяется.

Энергия кристаллической решетки характеризует его устойчивость и сопротивляемость внешним воздействиям.

В междъядерном промежутке в кристалле распределен как положительный, так и отрицательный заряд. Исследованием большого числа ионных кристаллов установлено, что для определенных атомов характерен определенный размер области распределенного вокруг него положительного или отрицательного заряда и этот размер практически не зависит от того, в состав какого ионного соединения входит данный атом. Этот факт позволяет приписать различным атомам, образующим кристаллы ионного типа, некоторые характерные размеры, условно названные кристаллическими ионными радиусами.

С помощью ионных радиусов можно примерно определить междъядерное расстояние в кристалле ионного типа, что позволяет давать сравнительную оценку энергии того или иного кристалла: чем больше междъядерное расстояние, тем менее энергия решетки и, соответственно, устойчивость кристалла.

Особое значение имеют ионные радиусы при формировании кристаллической решетки. Так, для типичных ионных кристаллов характерны кубические решетки. Особенности химического взаимодействия и структуры ионных кристаллов обуславливают ряд их отличительных свойств.

Сравнительно высокие значения энергии кристаллической решетки твердых тел ионного типа обеспечивают их высокую механическую прочность. Температуры плавления значительно превышают комнатные и достигают 1400 К. Хрупкость таких кристаллов связана с фиксированным, строго определенным положением заряженных частиц в узлах кристаллической решетки. Ионные кристаллы прозрачны в видимой области спектра, так как частоты колебаний связей в решетке здесь ниже частот оптических колебаний. В ионных твердых те-

лах отсутствуют свободные, не связанные с атомами электроны, поэтому электронная проводимость у них практически отсутствует. Ввиду высокой симметричности решетки анизотропия в данном случае выражена не очень ярко. Ионные твердые тела кристаллизуются из растворов и расплавов солей в виде плоскогранных кубов, пластин, октаэдров, правильных четырехгранных призм. При растворении или плавлении кристаллов этого типа они распадаются на ионы.

Твердые тела ионного типа нашли широкое применение в оптике. В частности, хлориды и фториды щелочных металлов (LiF, LiCl, KI и др.) применяются для изготовления призм в инфракрасных приборах. Из флюорита (CaF_2) изготавливают линзы. Галогениды серебра (AgBr, AgCl, AgI) составляют основу светочувствительных материалов для черно-белой «серебряной» фотографии. Некоторые ионные кристаллы (например, сульфид свинца PbS) показывают полупроводниковые свойства.

5.6. КРИСТАЛЛЫ СО СМЕШЕННЫМ ТИПОМ СВЯЗИ

Наряду с основным типом химического взаимодействия в реальных кристаллах, может быть выделено действие сил химической связи и других типов. Например, в ионных кристаллах всегда можно выделить большую или меньшую долю ковалентного взаимодействия. В свою очередь, в твердых телах, относимых обычно к ковалентным (например, арсенид галлия GaAs, кварц SiO_2), значительную роль играет фактор электроотрицательности, т.е. в химической связи в этих кристаллах довольно велик вклад ионности.

Справочные данные позволяют утверждать, что, все твердые тела обладают смешанным типом химической связи. Однако это утверждение справедливо только для таких кристаллов, в которых некоторые группы атомов соединяются между собой посредством различных типов химических связей. В качестве примера рассмотрим внутреннее строение кристалла графита.

Множество атомов, ковалентно связанных между собой, формируют плоские слои атомов, образующих повторяющийся правильный шестиугольный мотив. Негибридизованные электроны образуют общее для всего слоя π -облако. При этом у каждого атома углерода остается по одному не гибридованному $2p$ -электрону. Однако одного электрона

явно недостаточно для образования полноценной ковалентной связи атома с тремя соседями. Эти π -облака обуславливают некоторую, очень слабую, связь между слоями атомов углерода за счет дисперсионного взаимодействия мгновенных диполей в разных слоях. Экспериментально установленные расстояния между атомами в слое и между слоями в графите свидетельствуют о прочной связи в слоях и о слабой – между ними. Отметим, что связь между атомами углерода в слоях графита короче и, значит, прочнее, чем у алмаза.

Таким образом, здесь в одном кристалле осуществляются два выраженных типа химической связи: ковалентный и Ван-дер-Ваальсов.

Слоистость структуры является причиной ряда отличительных свойств графита: способности к послойному истиранию (как в грифеле карандаша), анизотропии проводимости, высокому поглощению оптического излучения. Слабые межслойные связи могут быть разрушены небольшими внешними механическими усилиями, поэтому графит нередко применяют в качестве сухой смазки нагруженных узлов трения.

Углеродистые материалы нашли себе широкое применение в электротехнике при изготовлении токоведущих элементов различных устройств. В последнее время найдены способы получения протяженных изолированных монослоев углерода, материал такого рода получил название графен. Ведутся исследования, направленные на создание на этой основе элементов наноэлектроники, предназначенных для разработки вычислительной техники следующего поколения.

5.7. АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

Среди твердых тел встречаются такие, в изломе которых нельзя обнаружить никаких признаков кристаллов. Например, если расколоть кусок обыкновенного стекла, то излом его окажется гладким и, в отличие от изломов кристаллов, ограничен не плоскими, а овальными поверхностями. Подобная же картина наблюдается при раскалывании кусков смолы, клея и некоторых других веществ. Такое состояние вещества называют аморфным (от греч. *amorphos* – бесформенный), конденсированное состояние вещества, главные признаки которого – отсутствие атомной или молекулярной решетки, т.е. трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния, изотропия свойств и отсутствием точки плавления (рис. 62).

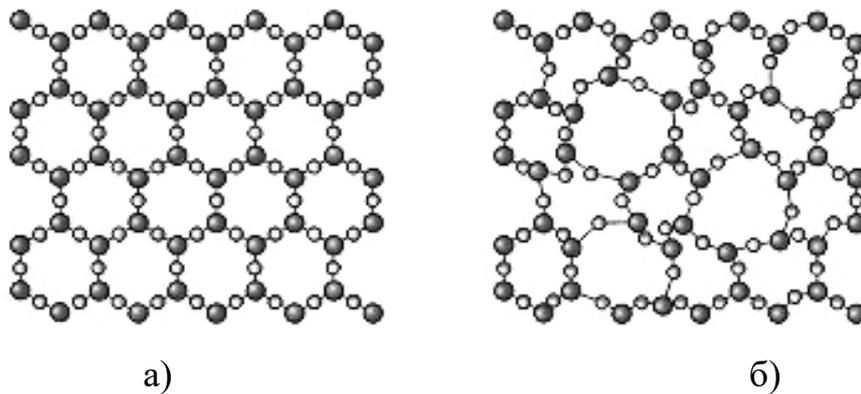


Рис. 62. Строение кристаллического (а) и аморфного вещества (б)

Иными словами, по макроскопическим признакам аморфные вещества относятся к твердым, но не имеют кристаллической решетки. Особенности аморфных тел обусловлены отсутствием в аморфном состоянии дальнего порядка. Для кристаллов характерна строгой повторяемости во всех направлениях одного и того же элемента структуры (атома, группы атомов, молекулы и т. п.) на протяжении сотен и тысяч периодов. В то же время у вещества в аморфном состоянии существует ближний порядок – согласованность в расположении соседних частиц, т. е. порядок, соблюдаемый на расстояниях, сравнимых с размерами молекул. С расстоянием эта согласованность уменьшается и через 0,5–1 нм исчезает.

Отличительной особенностью этих веществ является и то, что они обладают изотропностью, т.е. одинаковыми значениями данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. Ближний порядок характерен и для жидкостей, но в жидкости происходит интенсивный обмен местами между соседними частицами, затрудняющийся по мере возрастания вязкости, поэтому, с одной стороны, твердое тело в аморфном состоянии принято рассматривать как переохлажденную жидкость с очень высоким коэффициентом вязкости. С другой стороны, в само понятие «аморфное состояние» включают жидкость.

Изотропия свойств характерна так же для поликристаллического состояния, но последнее характеризуется строго определённой температурой плавления, что позволяет отличать его от аморфного состояния. Отличие структуры аморфного состояния от кристаллического

легко обнаруживается с помощью рентгенограмм. Монохроматические рентгеновские лучи, рассеиваясь на кристаллах, образуют дифракционную картину в виде отчетливых линий или пятен. Для аморфного состояния это не характерно.

Таким образом, по структуре аморфное состояние эквивалентно жидкому (имеет ближний порядок), а по характеру теплового движения – кристаллическому, частицы колеблются вокруг равновесных положений, но нет непрерывного перемешивания атомов и молекул, как в жидкостях.

Различие между кристаллическими и аморфными телами особенно резко проявляется в их отношении к нагреванию. Кристаллы каждого вещества плавятся при строго определенной температуре, т.е. имеют точку плавления $T_{пл}$ (рис. 63,а), и при той же температуре происходит переход из жидкого состояния в твердое. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое характеризуется непрерывным изменением свойств. Аморфные тела не имеют определенной температуры плавления и характеризуются интервалом размягчения $T_a - T_b$ и не сопровождается скачкообразным изменением свойств (рис. 63,б). Этот интервал в зависимости от природы вещества может иметь величину порядка десятков и даже сотен градусов. При нагревании аморфное тело постепенно размягчается, начинает растекаться и, наконец, становится совсем жидким. При охлаждении оно также постепенно затвердевает. В связи с отсутствием определенной температуры плавления аморфные тела обладают и другой особенностью: многие из них подобно жидкостям текучи, т. е. при длительном действии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму. Например, кусок смолы, положенный на плоскую поверхность, в теплом помещении за несколько недель растекается, принимая форму диска.

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.

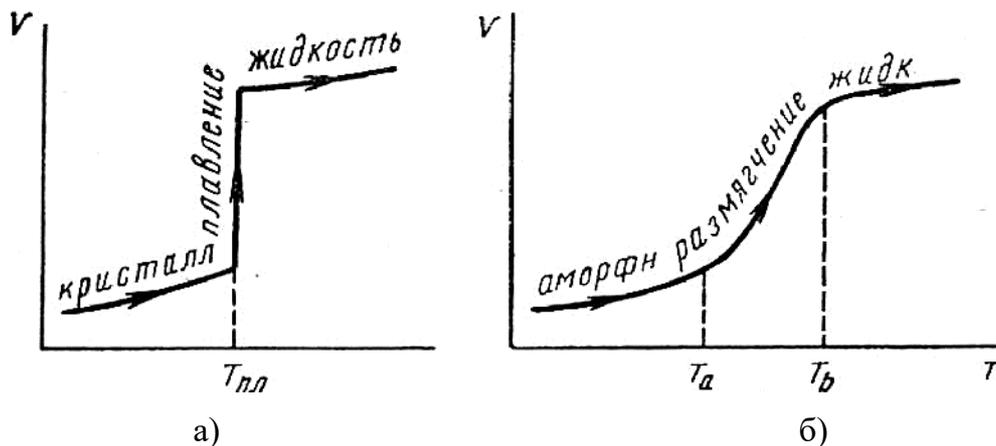


Рис. 63. Изменение объема при нагревании кристаллических (а) и аморфных (б) веществ

Отметим, что аморфно затвердевать могут и обычно кристаллизующиеся жидкости, если их охладить с большой скоростью. В этом случае вязкость переохлажденной жидкости за очень малый промежуток времени достигает значения ~ 10 Па·с и поэтому она переходит из жидкого в аморфное состояние. При скоростях охлаждения $10^5 - 10^6$ К/с и выше удастся получить в аморфном состоянии некоторые металлы (Ni, Pd) и многие сплавы металлов (Mn, Fe, Co, Ni и др.) с металлоидами (B, C, N, P).

Аморфное состояние характерно, например, для силикатных стекол. Часто аморфные и кристаллические формы – это различные состояния одного и того же вещества (например, кристаллический кварц и кварцевое стекло). Диоксид кремния встречается в природе в виде хорошо образованных кристаллов кварца, а также в аморфном состоянии (минерал кремнезем). При этом кристаллическое состояние всегда более устойчиво. Поэтому самопроизвольный переход вещества из кристаллического состояния в аморфное невозможен, а обратное превращение – самопроизвольный переход из аморфного состояния в кристаллическое – возможно и иногда наблюдается. Примером такого превращения служит расстеклование – самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах, сопровождающаяся разрушением его.

Однако многие аморфные вещества, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удастся. К таким веществам относятся статистические сополимеры и атактические полимеры, в макромолекулах которых последовательность мономерных звеньев нерегулярна в направлении оси цепи. К тому же полимеры отличаются от обычных аморфных тел тем, что образуются из соответствующих жидкостей (мономеров) не в результате понижения температуры, а в результате химического соединения молекул. Считается, что из-за отсутствия периодичности в строении макромолекул ни при каких условиях не может возникнуть трехмерная периодичная структура и, следовательно, эти вещества существуют только в аморфном состоянии.

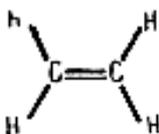
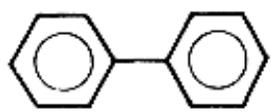
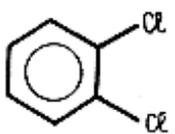
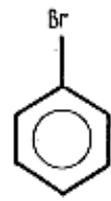
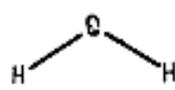
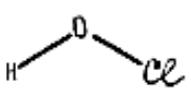
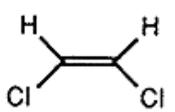
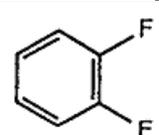
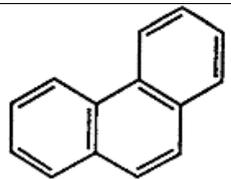
Вопросы для самоконтроля

1. Особенности строения газообразных и твердых тел.
2. Схожесть и различия свойств жидких и газообразных тел.
3. Причины промежуточного положения жидкостей.
4. Сравните свойства твердых и жидких тел.
5. Конденсированное состояние вещества.
6. Значимость бинарная функции распределения.
7. Строение жидких металлов.
8. Каким методом используют для изучения структуры жидких кристаллов?
9. Схожесть молекулярных ассоциатов жидкой воды и комплексами твердых тел.
10. Строение жидкой воды.
11. Причины аномалии воды.
12. Откуда в жидкой воде «кристаллические островки»?
13. Принцип возникновения жидких кристаллов.
14. Классификация жидких кристаллов по способу получения. Характеристика каждого типа.
15. Внутренняя молекулярная структура жидких кристаллов.

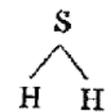
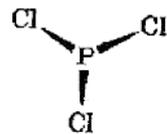
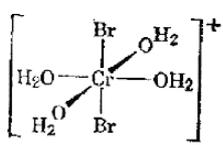
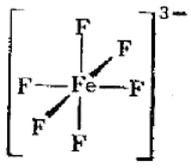
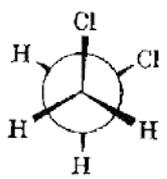
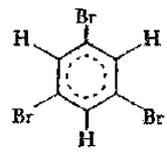
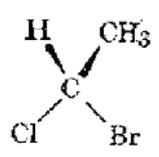
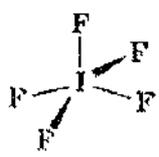
16. Нематические жидкокристаллические вещества.
17. Сметические жидкие кристаллы.
18. Особенности строения холестериков.
19. Фазовые превращения между типами жидких кристаллов.
20. Применение жидкокристаллических веществ.
21. Особенности аморфных тел.
22. Изотропность свойств аморфных веществ.
23. Принципиальные различия между аморфными и твердыми телами.
24. Переход жидкостей в аморфное состояние.
25. Вещества, находящиеся в аморфном состоянии?
26. Возможность самопроизвольного процесса перехода из кристаллического состояния в аморфное и обратно.
27. Невозможность кристаллизации некоторых веществ в аморфном состоянии.

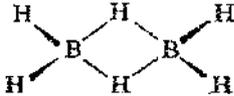
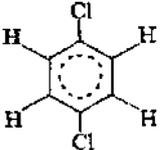
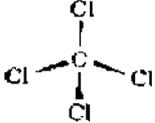
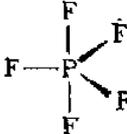
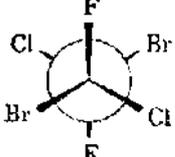
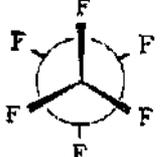
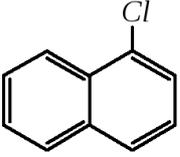
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- Перечислите операции симметрии, входящих в группу симметрии следующих плоских молекул:

№ п/п	Химическая формула	Структурная формула
1	Этилен	
2	Дифенил	
3	<i>o</i> -дихлорбензол	
4	Бромбензол	
5	Вода	
6	Хлорноватистая кислота	
7	Дихлорэтен	
8	1,2-дифторбензол	
9	Фенантрен	

➤ Классифицируйте указанные молекулы по точечным группам Шёнфлиса:

№ п/п	Химическая формула; примечание	Структурная формула
10	H_2S	
11	PCl_3	
12	<i>транс</i> - $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (атомами H пренебречь)	
13	FeF_6^{3-}	
14	гош- $\text{CH}_2\text{-Cl-CH}_2\text{-Cl}$	
15	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ (1,3,5-трибромбензол)	
16	$\text{CH-Cl-Br-(CH}_3)$	
17	IF_5	
18	C_6H_{12} (циклогексан)	

19	B_2H_6	
20	N_2	$N \equiv N$
21	$C_{10}H_8$ (нафталин)	 (плоская)
22	C_5H_8 (спиропентан)	 (треугольники перпендикулярны друг другу)
23	$C_6H_4Cl_2$ (<i>m</i> -дихлорбензол)	
24	CCl_4	
25	PF_5	
26	<i>транс</i> -CFClBr-CFClBr	
27	HCN	$H - C \equiv N$
28	C_2F_6	
29	1-хлорнафталин	

- Изобразите проекцию элементов симметрии, содержащихся в следующих молекулах:

№ п/п	Название вещества	Химическая формула
30	этилен	C_2H_4
31	хлороформ	$CHCl_3$
32	бензол	C_6H_6

- Определите точечную группу симметрии следующих молекул:
- 33) CO
 - 34) CO₂
 - 35) XeF₄ (структура молекулы – квадратная)
 - 36) пиридин C₅H₅N
 - 37) боразол B₃N₃H₆
 - 38) BrF₅ (структура молекулы – тетрагонально-пирамидальная)
 - 39) SbCl₅ (структура молекулы – тригонально-бипирамидальная)
- Какой может быть симметрия молекулы, образованной:
- 40) тремя
 - 41) четырьмя
 - 42) пятью одинаковыми атомами
- Какой может быть симметрия молекул состава:
- 43) AB₂
 - 44) A₂B₂
 - 45) A₂B₃
- Как в зависимости от разворота метильных групп может изменяться точечная группа симметрии молекул:
- 46) C(CH₃)₄
 - 47) C₆(CH₃)₆ (гексаметилбензол)
- Определите точечную группу симметрии изомеров:
- 48) дихлорбензола и трихлорбензола.

➤ Каким операциям симметрии соответствуют следующие матрицы:

49)	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
50)	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
51)	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
52)	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
53)	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$
54)	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

➤ Решите задачи:

55. Вычислить молекулярную рефракцию четыреххлористого углерода (CCl_4), если $n = 1,463$; $d = 1,604 \text{ г/см}^3$.

56. Вычислить коэффициент поляризуемости молекулы газообразного азота при $T = 292,2 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$, если диэлектрическая постоянная $D(\text{N}_2) = 1,0081$.

57. Для газообразного NH_3 (при $T = 292,2 \text{ К}$) $A = \frac{4}{3} \pi N_0 \beta = 5,45 \text{ см}^3$, $B = \frac{4\pi N_0}{9k} \mu_0^2 = 15250 \text{ см}^3/\text{град}$. Найти собственный дипольный момент молекулы аммиака, его молярную поляризацию и молекулярную поляризуемость.

58. Электронная поляризуемость для газообразного гелия $\beta = 0,197 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а показатель преломления гелия в длинноволновой части спектра $n = 1,000035$. Определить двумя методами диэлектрическую проницаемость гелия.

59. Вычислить поляризуемость молекулы бензола (C_6H_6). Плотность бензола при комнатной температуре $d = 0,88 \text{ г/см}^3$, диэлектрическая постоянная $D = 2,27$.

60. Определить плотность сероуглерода CS_2 , если показатель преломления $n = \sqrt{2,52}$, а молярная рефракция $R = 21,7 \text{ см}^3/\text{моль}$.

61. Измерениями диэлектрической постоянной при различных температурах была установлена следующая температурная зависимость для молярной поляризации HCl :

$T, \text{ К}$	264	294	358	500	558
$P, \text{ см}^3$	37	32	27	22	20

Определить поляризуемость и постоянный дипольный момент.

62. Дипольные моменты молекул HCl , KI и NaI равны: $\mu_{\text{NaCl}} = 1,13 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{\text{KI}} = 6,8 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{\text{NaI}} = 4,9 \cdot 10^{-18}$ эл-ст. единиц. Рассчитать расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время представления о строении и свойствах молекулярных систем, традиционно составляющие часть физической химии, всё больше обособляются в самостоятельную отрасль науки. Учение о молекулярных свойствах вещества базируется, с одной стороны, на методологии квантовой механики и квантовой химии, а с другой стороны – на представлениях о симметрии, что обусловило развитие соответствующего математического аппарата. Кроме этого, развитие этой науки в большой степени определяется широкими экспериментальными исследованиями, с использованием новейших достижений лабораторной техники и методики и уникальных научных приборов и компьютерных технологий. Всё это поставило учение о строении вещества в ряд наиболее сложных отраслей современного естествознания, использующих практически все достижения физической науки и серьёзный математический аппарат.

Учение о свойствах молекулярных систем широко используется в различных областях естествознания, таких как астрофизика, материаловедение, биология, а также в промышленности и сельском хозяйстве.

В рамках учебного пособия невозможно полностью раскрыть все вопросы и методологию данной науки, поэтому многие темы освещены несколько упрощённо, без использования сложных математических выкладок и громоздких вычислений. Это, однако, не снижает ценности данного пособия для студентов в плане первоначального знакомства с теоретическими представлениями о строении вещества, которое может служить основой для дальнейшего более глубокого изучения рассматриваемого предмета.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Асланов Л.А.* Структуры веществ. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 158 с.
2. *Верещагин А.Н.* Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980. – 308 с.
3. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч.2. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
4. *Даниэльс Ф., Олберти Ф.* Физическая химия. 4-е изд. – М.: Мир, 1978. – 648 с.
5. *Дмитриев И.С.* Симметрия в мире молекул. – Л.: Химия, 1976. – 128 с.
6. *Золотухин И.В., Бармин Ю.В.* Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. – М.: Металлургия, 1991. – 160 с.
7. *Зоркий П.М.* Симметрия молекул и кристаллических структур. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 231 с.
8. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. – 311 с.
9. *Карапетьянц М.Х., Дракин СИ.* Строение вещества. 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Высш. шк., 1970. – 312 с.
10. *Краснов К.С.* Молекулы и химическая связь: Учеб. пособие. 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1984. – 275 с.
11. *Крокстон К., Клив А.* Физика жидкого состояния. – М.: Мир, 1978. – 400 с.
12. *Кухтин Б.А., Лобко В.Н.* Строение вещества: Учеб. пособие. – Владимир: Владим. гос. ун-т, 2003. – 76 с.
13. *Маделунг О.* Физика твердого тела. Локализованные состояния. – М.: Наука, 1985. – 184 с.
14. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул (электронные оболочки). – М.: Высш. шк., 1979. – 407 с.
15. *Новиков А.Ф.,* Строение вещества (Электронные оболочки атомов. Химическая связь. Конденсированное состояние вещества). Учебное пособие. – СПб: СПбНИУ ИТМО, 2013. – 92 с.

16. *Симкин Б.Я., Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н.* Задачи по теории строения молекул. – Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 146 с.
17. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высш. шк., 1980. – 328 с.
18. *Солодовников С. Ф.* Задачи и методические указания по структурной кристаллографии и кристаллохимии: Учебно-метод. пособие. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2013. – 85 с.
19. *Татевский В.М.* Строение молекул и физико-химические свойства молекул и веществ. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 238 с.
20. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
21. *Харгиттаи И., Харгиттаи М.* Симметрия глазами химика. – М.: Мир, 1989. – 494 с.
22. *Хенней Н.* Химия твердого тела. – М.: Мир, 1971. – 223 с.
23. *Эткинс П.* Физическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 584 с.; Т. 2. – 584 с.

Современная периодическая сист

Group 1	Группа Ia		IIa		3	4	5	6	7	8	9
1	1.00794										
1	1s ¹										
	-259.14 -252.87 2.02/-										
	Hydrogen Водород <i>Hydrogenium</i>										
2	3	4									
	6.941	9.012182									
	[He]2s ¹	2s ²									
	1278 1347 0.98/0.97	1278 2970 1.57/1.47									
	Lithium Литий	Beryllium Бериллий									
3	11	12									
	22.989770	24.3050									
	[Ne]3s ¹	3s ²									
	97.86 883.15 0.93/1.01	648.8 1107 1.31/1.23									
	Sodium Натрий <i>(Natrium)</i>	Magnesium Магний									
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	39.0983	40.078	44.955910	47.867	50.9415	51.9961	54.938046	55.845	58.933200		
	[Ar]4s ¹	4s ²	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁴ 4s ¹	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ⁹ 4s ¹
	63.65 774 0.82/0.91	839 1487 1.00/1.04	1541 2831 1.36/1.20	1670 3267 1.54/1.32	1890 3380 1.63/1.45	1857 2672 1.66/1.66	1244 1962 1.55/1.60	1535 2750 1.83/1.64	1495 2870 1.88/1.70		
	Potassium Калий <i>(Kalium)</i>	Calcium Кальций	Scandium Скандий	Titanium Титан	Vanadium Ванадий	Chromium Хром	Manganese Марганец <i>Manganum</i>	Iron Железо <i>Ferrum</i>	Cobalt Кобальт <i>Cobaltum</i>		
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45		
	85.4678	87.62	88.90585	91.224	92.90638	95.94	(97)	101.07	102.90550		
	[Kr]5s ¹	5s ²	4d ¹ 5s ²	4d ² 5s ²	4d ³ 5s ²	4d ⁴ 5s ¹	4d ⁵ 5s ¹	4d ⁵ 5s ²	4d ⁵ 5s ²		
	38.89 687.2 0.82/0.89	769 1384 0.95/0.99	1522 3337 1.22/1.11	1852 4377 1.33/1.22	2468 4742 1.6/1.23	2617 4612 2.16/1.30	2172 4877 1.9/1.36	2310 (~3900) 2.2/1.42	1966 3727 2.2/1.5		
	Rubidium Рубидий	Strontium Стронций	Yttrium Иттрий	Zirconium Цирконий	Niobium Ниобий	Molybdenum Молибден <i>Molybdaenum</i>	Technetium Технеций	Ruthenium Рутений	Rhodium Родий		
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77		
	132.90545	137.327	138.9055	178.46	180.9479	183.84	186.207	190.23	192.217		
	[Xe]6s ¹	6s ²	5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²	
	28.5 678.4 0.79/0.86	725 1640 0.89/0.97	920 3454 1.10/1.08	2227 4602 1.3/1.23	2996 5425 1.5/1.33	3410 5860 1.7/1.40	5860 5027 1.9/1.46	3045 5027 2.2/1.52	2410 4130 2.2/1.6		
	Cesium Цезий <i>(Caesium)</i>	Barium Барий	Lanthanum Лантан	Hafnium Гафний	Tantalum Тантал	Tungsten (Wolfram) Вольфрам <i>Wolfframium</i>	Rhenium Рений	Osmium Осмий	Iridium Иридий		
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109		
	(223)	(226)	(227)	(261)	(262)	(263)	(264)	(265)	(268)		
	[Rn]7s ¹	7s ²	6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	
	27 677 0.7/0.86	970 1140 0.89/0.97	1050 (~3250) 1.1/1.0								
	Francium Франций	Radium Радий	Actinium Актиний	Rutherfordium Резерфордий	Dubnium Дубний	Seaborgium Сиборгий	Bohrium Борий	Hassium Хассий	Mtnerium Мейтнерий		
<p>* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the number of nucleons (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995)</p> <p>* Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995).</p> <p>() Alternative english name</p> <p>[] American spelling of the element's name</p> <p>() Альтернативное английское название</p> <p>[] Американское написание названия элемента</p>			140.116	140.90765	144.24	(145)	150.36	151.964			
	58	59	60	61	62	63					
	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ²					
	798 3426 ~1.2/1.1	931 3512 ~1.2/1.1	1021 3068 ~1.2/1.1	1168 2460 1.2/1.1	1077 1791 ~1.2/1.1	822 1597 ~1.2/1.0					
	Cerium Церий	Praseodymium Прозодим	Neodymium Неодим	Promethium Прометий	Samarium Самарий	Europium Европий					
	(232)	(231)	(238)	(239)	(239)	(243)					
	6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²		
	1750 (~3800) 1.11/1.1	1572 4230-4500 1.14/1.1	1132 3818 ~1.2/1.2	639 3902 1.22/1.2	641 3340 1.2/1.2	996 2607 ~1.1/1.2					
	Thorium Торий	Protactinium Протактиний	Uranium Уран	Neptunium Нептуний	Plutonium Плутоний	Americium Америций					

Атомная масса, относительная	186.207	Atomic mass, relative
Атомный номер. Обозначение	75Re	Atomic No. Symbol
Распределение электронов	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	Electron configuration
Температура плавления (°C)	3180	Melting point (°C)
Температура кипения (°C)	5627	Boiling point (°C)
Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову)	1.9/1.46	Electronegativity (Pauling/Allred & Rochow)
Название	Rhenium	Name
Латинское название	Рений <i>Rhenium</i>	Latin name

Таблица элементов Д.И. Менделеева

Groups 1...18 IUPAC 1989
 Groups IA...VII...0 IUPAC 1970
 Группы 1...18 ИЮПАК, 1989
 Группы IA...VII...0 ИЮПАК, 1970

iv)

										18
										0
										4.002602
										2 He
										1s ¹
										-<272.2
										-268.93
										12.3 eV
										Helium
										Гелий
										20.1797
										10 Ne
										2s ² 2p ⁶
										-248.7
										-246.05
										10.6 eV
										Neon
										Неон
13	14	15	16	17						
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA						
10.811	12.011	14.00674	15.9994	18.9984032						
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F						
2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵						
2210	-3550	-209.86	-218.4	-219.62						
-2800	4827	-195.8	-182.96	-188.11						
2.04/2.01	2.55/2.50	3.04/3.07	3.44/3.50	3.98/4.10						
Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine						
Бор	Углерод	Азот	Кислород	Фтор						
Borium	Carbolum	Nitrogenium	Oxygenium	Fluorium						
26.981538	28.0855	30.973761	32.066	35.4527						
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶					
660.37	1412	44.14	112.8	-100.98	-189.2					
2467	2355	280	444.674	-34.6	-185.7					
1.61/1.47	1.90/1.74	2.19/2.08	2.58/2.44	3.16/2.83	7.7 eV					
Aluminium	Silicon	Phosphorus	Sulphur	Chlorine	Argon					
[Aluminium]	Кремний	Фосфор	Cера	Хлор	Аргон					
Алюминий	Silicium	Phosphorum	Sulfur	Chlorium	Argon					
69.723	72.61	74.92160	78.96	79.904	83.80					
28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		
1453	1083.4	419.88	29.78	937.4	617	217	-7.25	-156.6		
2732	2567	907	2403	2830	(3.7MPa) субл.615	684.9	58.78	-152.3		
1.91/1.75	1.901/1.75	1.65/1.66	1.81/1.82	2.01/2.02	2.18/2.20	2.55/2.48	2.96/2.74	6.8 eV		
Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton		
Никель	Медь	Цинк	Галлий	Германий	Мышьяк	Селен	Бром	Криптон		
Nicohilum	Cuprum	Zincum	Gallium	Germanium	Arsenicum	Selenium	Bromum	Kryptonium		
106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.760	127.60	126.90447	131.29		
46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
4d ¹⁰	4d ¹⁰ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		
1552	961.93	320.9	156.78	231.88	630.5	449.5	113.5	-111.9		
3140	2212	765	2080	2270	1750	989.8	184.35	-107.1		
2.2/1.4	1.9/1.4	1.7/1.5	1.78/1.5	1.98/1.7	2.05/1.8	2.1/2.0	2.66/2.2	5.85 eV		
Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon		
Палладий	Серебро	Кадмий	Индий	Олово	Сурьма	Теллур	Иод	Ксенон		
Palladium	Argentum	Cadmium	Indium	Stannum	Stibium	Tellurium	Iodium	Xenon		
195.078	196.96655	200.89	204.3833	207.2	208.98038	(210)	(210)	(222)		
78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		
1773.5	1064.43	-38.86	303.5	327.5	271.3	254	302	-71.0		
3830	2807	356.6	1457	1740	1564	962	337	-61.8		
2.2/1.4	2.54/1.42	1.9/1.5	1.62/1.44	2.33/1.55	2.02/1.67	2.0/1.76	2.2/1.86	5.1 eV		
Platinum	Gold	Mercury	Thallium	Lead	Bismuth	Polonium	Astatine	Radon		
Платина	Золото	Ртуть	Таллий	Свинец	Висмут	Полоний	Астат	Радон		
Platinum	Aurum	Mercurium	Thallium	Plumbum	Bismuthum	Polonium	Astatium	Radon		
(269)	()	(277)	()	(289)	()	(210)	(210)	(222)		
110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Unt	114 Uuq						
5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² 7p ¹	5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² 7p ¹						
Ununnilium	Unununium	Ununbium	Ununtrium	Ununquadium						
Унуннилий	Унунуний	Унунбий	Унунтрий	Унунквадий						
157.25	158.92534	162.50	164.93032	167.26	168.93421	173.04	174.967			
64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²			
1312	1356	1409	1474	1529	1545	819	1063			
3250	3123	2562	2695	2863	1947	1193	3302			
-1.2/1.1	-1.2/1.1	-1.2/1.1	-1.2/1.1	-1.2/1.1	-1.2/1.1	-1.2/1.1	-1.2/1.1			
Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium			
Гадолиний	Тербий	Диспрозий	Гольмий	Эрбий	Тулий	Иттербий	Лютеций			
Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium			
(247)	(247)	(252)	(251)	(257)	(258)	(259)	(260)			
96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			
5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²			
1340	1050	900	860	-	-	-	-			
3110	2830	1227	-	-	-	-	-			
1.2/1.2	-1.1/1.2	1.2/1.2	1.3/-	1.3/1.2	1.2/1.2	1.3/-	1.3/-			
Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium			
Кюрий	Берклий	Калифорний	Эйнштейний	Фермий	Менделеев	Нобелий	Лоуренсий			
Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium			

© Р.С. Сайфуллин,
 А.Р. Сайфуллин, 2004
 © R.S. Saifullin,
 A.R. Saifullin, 2004

Mar. 2004

Атомные радиусы

АТОМ	$r_{мет}, \text{Å}$	$r_{ков}, \text{Å}$	АТОМ	$r_{мет}, \text{Å}$	$r_{ков}, \text{Å}$	АТОМ	$r_{мет}, \text{Å}$
H	-	0,3	O	-	0,66	V	1,34
Li	1,55	-	S	-	1,04	Nb	1,45
Na	1,89	-	Se	1,60	1,14	Ta	1,46
K	2,36	-	Te	1,70	1,32	Cr	1,27
Rb	2,48	-	Po	1,70	-	Mo	1,39
Cs	2,68	-	F	-	0,64	W	1,40
Fr	2,80	-	Cl	-	0,99	Mn	1,30
Be	1,13	-	Br	-	1,14	Tc	1,36
Mg	1,60	-	I	-	1,33	Re	1,37
Ca	1,97	-	He	-	1,22	Fe	1,26
Sr	2,15	-	Ne	-	1,60	Ru	1,34
Ba	2,21	-	Ar	-	1,92	Os	1,35
Ra	2,35	-	Kr	-	1,98	Co	1,25
B	0,91	0,88	Xe	-	2,18	Rh	1,34
Al	1,43	1,26	Rn	-	2,20	Ir	1,35
Ga	1,39	1,27	Cu	1,28	-	Ni	1,24
In	1,66	1,44	Ag	1,44	-	Pd	1,37
Tl	1,71	1,47	Au	1,44	-	Pt	1,38
C	-	0,77	Zn	1,39	-		
Si	1,34	1,17	Cd	1,56	-		
Ge	1,39	1,22	Hg	1,60	-		
Sn	1,58	1,40	Sc	1,64	-		
Pb	1,75	-	Y	1,81	-		
N	0,71	0,70	La	1,87	-		
P	1,30	1,10	Lu	1,74	-		
As	1,48	1,18	Ti	1,46	-		
Sb	1,61	1,36	Zr	1,60	-		
Bi	1,82	1,46	Hf	1,59	-		

$r_{мет}$ — радиусы для металлических структур

$r_{ков}$ — радиусы атомов в ковалентных молекулах

Физические радиусы важнейших ионов, Å

Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$
Ag^-	2	0,81	Cd^{2+}	6	1,09	Cs^-	9	1,92	Ga^{3+}	6	0,76
	4	1,14		7	1,17		10	1,95	Ge^{4+}	4	0,53
	6	1,29		8	1,24		12	2,02		6	0,67
	8	1,42	Ce^{3+}	6	1,15	Cu^-	2	0,60	Hg^{2-}	2	0,83
Al^{3+}	4	0,53		7	1,21		4	0,74		4	1,10
	6	0,67		8	1,28		6	0,91		6	1,16
Ba^{2+}	6	1,49		9	1,34	Cu^{2-}	4 (κ)	0,71	I^-	6	2,06
	8	1,56		10	1,39		5	0,79	In^{3-}	4	0,76
	9	1,61	Ce^{4+}	6	1,01		6	0,87		6	0,94
	10	1,66		8	1,11	F^-	2	1,15		8	1,06
	12	1,75		10	1,21		3	1,16	K^-	6	1,52
Bi^{3+}	5	1,10	Cl^-	6	1,67		4	1,17		8	1,65
	6	1,17	Co^{3+}	4	0,72 (в)		6	1,19		9	1,69
	8	1,31		5	0,81	Fe^{2-}	4	0,77 (в)		10	1,73
Br^-	6	1,82		6	0,79 (н)		6	0,75 (н)		12	1,78
Ca^{2+}	6	1,14		6	0,89 (в)		6	0,92 (в)	La^{3-}	6	1,17
	8	1,26	Co^{3+}	6	0,69 (н)	Fe^{3-}	4	0,63 (в)		8	1,30
	9	1,32		6	0,75 (в)		5	0,72		9	1,36
	10	1,37	Cr^{3+}	6	0,76		6	0,69 (н)		10	1,41
	12	1,48	Cr^{6+}	4	0,40		6	0,79 (в)		12	1,50
Cd^{2+}	4	0,92	Cs^-	6	1,81	Ga^{3+}	4	0,61	Li^-	4	0,73
	5	1,01		8	1,88		5	0,69		6	0,90

Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$
Mg^{2+}	4	0,71	O^{2-}	3	1,22	Rh^{3+}	6	0,81	Ti^+	12	1,84			
	5	0,80		4	1,24	Ru^{4+}	6	0,76	Ti^{3+}	6	1,03			
	6	0,86		6	1,26	S^{2-}	6	1,70		8	1,12			
Mn^{2+}	4	0,80 (в)	OH^-	2	1,18	S^{6+}	4	0,26	U^{6+}	2	0,59			
	5	0,89 (в)		3	1,20	Sc^{3+}	6	0,89		4	0,66			
	6	0,81 (н)		4	1,21	Se^{2-}	6	1,84		6	0,87			
	6	0,97 (в)		6	1,23	Se^{6+}	4	0,42		7	0,95			
Mn^{3+}	5	0,72	P^{3-}	4	0,31	Si^{4+}	4	0,40		8	1,00			
	6	0,72 (н)	Pb^{3+}	4 (н)	1,12	Sn^{4+}	6	0,83	V^{3+}	6	0,78			
	6	0,79 (в)		6	1,33	Sr^{2-}	6	1,32	V^{3+}	4	0,50			
Mn^{4+}	6	0,67		8	1,43		8	1,40		5	0,60			
Mo^{6+}	4	0,55		9	1,49		9	1,45		6	0,68			
	6	0,73		10	1,54		10	1,50	Y^{3+}	6	1,04			
Na^+	6	1,16		12	1,63		12	1,58		7	1,10			
	7	1,26	Pb^{4+}	6	0,92	Te^{2-}	6	2,07		8	1,16			
	8	1,32	Pd^{2+}	4 (к)	0,78	Te^{4+}	4 (н)	0,80		9	1,22			
	9	1,38	Pd^{4+}	6	0,76	Te^{6+}	6	0,70	W^{6+}	4	0,56			
Nb^{5+}	4	0,62	Pt^{2+}	4 (к)	0,74	Th^{4+}	6	1,08		6	0,74			
	6	0,78	Pt^{4+}	6	0,77		8	1,19	Zn^{2+}	4	0,74			
Ni^{2+}	4	0,69	Rb^+	6	1,66		9	1,23		5	0,82			
	4 (к)	0,63		8	1,75		10	1,27		6	0,88			
	5	0,77		9	1,77	Ti^{4+}	6	0,75	Zr^{4+}	6	0,86			
	6	0,83		10	1,80	Ti^+	6	1,64		7	0,92			
O^{2-}	2	1,21		12	1,86		8	1,73		8	0,98			

к – квадрат, н – низкоспиновый, в – высокоспиновый, п – пирамида.

Фундаментальные физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение
Гравитационная постоянная	G	$6,672 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{кг}^2$
Скорость света в вакууме	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Магнитная постоянная	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} =$ $= 1,256637 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Постоянная Планка	h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг} =$ $= 5,485 \cdot 10^{-4} \text{ а. е. м.}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг} =$ $= 1,00727 \text{ а. е. м.}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ кг} =$ $= 1,00866 \text{ а. е. м.}$
Заряд электрона (абс. значение)	e	$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96484 Кл/моль
Молярная газовая постоянная	R	$8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
Постоянная Больцмана	k	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Нормальный (молярный) объем идеального газа при нормальных условиях ($t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 101,325 \text{ кПа}$)		$2,241 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$
Нормальное атмосферное давление	$p_{\text{атм. н}}$	$101\,325 \text{ Па}$
Радиус первой борновской орбиты	a_0	$5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Энергетические эквиваленты		
1 а.е.м.		$931,50 \text{ МэВ}$
1 эВ		$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

Учебное издание

КУХТИН Борис Александрович
ЧЕРНОВА Ольга Борисовна

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Издается в авторской редакции

Подписано в печать 10.07.19.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 8,37. Тираж 50 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.