

В. Ю. Ганкин, Ю. В. Ганкин

ОБЩАЯ ХИМИЯ XXI ВЕК

2-уровневое
учебное пособие



Санкт-Петербург

ХИМИЗДАТ

2011

УДК 541(075.8)

Г 193

Ганкин В. Ю., Ганкин Ю. В.

Г 193 Общая химия. XXI век: 2-уровневое учеб. пос.: Пер. с англ.
– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2011. – 328 с., ил.
ISBN 978-5-93808-197-0

Альтернативное учебное пособие по общей и физической химии написано известными учеными, разработавшими стройную и логичную теорию строения вещества, химической связи, протекания химических реакций.

Предназначено школьникам, желающим лучше понять школьный курс химии, студентам технических и естественно-научных специальностей, учителям и преподавателям химии всех уровней, а также ученым, интересующимся развитием теоретической химии.

Г $\frac{1703000000-06}{050(01)-11}$ Без объявл.

ISBN 978-5-93808-197-0

© Ганкин В. Ю., Ганкин Ю. В., 2011

© ХИМИЗДАТ, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Предыстория: Изменения учебного курса по общей химии	11
Точка зрения Рональда Дж. Гиллеспы	12
Наше мнение	27

ОБЩАЯ ХИМИЯ. XXI ВЕК

Уровень I

1. ЦЕЛЬ ХИМИИ КАК НАУКИ	47
2. ГЛУБИНА ЗНАНИЙ	49
3. АТОМНАЯ СТРУКТУРА	51
4. МОЛЕКУЛЫ	60

ОБЩАЯ ХИМИЯ. XXI ВЕК

Уровень II

5. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	71
5.1. Строение атома	73
5.2. Гелиоподобные атомы	78
6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА	83
6.1. Молекула водорода	83
6.2. Молекулы, образованные из многоэлектронных атомов	101
6.3. Энергия ионизации многоэлектронных атомов	102
6.4. Энергия химической связи*	107
6.5. Длина связи*	134
6.6. Донорно-акцепторная связь	144
6.7. Ван-дер-ваальсова связь	148
6.8. Динамические связи	149
7. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	167
8. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*	181
9. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ	187
10. КАТАЛИЗ	209

11. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ	217
11.1. Физические свойства	217
11.2. Химические свойства	224
12. ВАЛЕНТНОСТЬ	230
13. ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ	240
ВОПРОСЫ ПО КУРСУ ОБЩЕЙ ХИМИИ	246
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ВЫДЕРЖКИ ИЗ КНИГИ «КАК ОБРАЗУЕТСЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ПРОТЕКАЮТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ»	250
Теория химической связи и химического строения	250
Теория химических реакций	256
Доказательство корректности теории химической связи	267
На чем основана G-теория химической связи?	267
Экспериментальные подтверждения снижения энтропии электронов	271
Оценка точности расчета ковалентного радиуса и энергии связи атома водорода	271
ПРИЛОЖЕНИЕ В. ДИНАМИЧЕСКИЙ БАЛАНС И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В ТРЕХЪЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛАХ С ОДНИМ ВАЛЕНТНЫМ ЭЛЕКТРОНОМ	277
ПРИЛОЖЕНИЕ С. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ	292
Теория металлической связи	292
Теория электропроводности	307
Полуколичественное моделирование электропроводности в металлах и неметаллах	316
Условие сверхпроводимости	323

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое вниманию читателя альтернативное учебное пособие по общей и физической химии можно рассматривать как пятое, расширенное и дополненное издание книги «Новая общая теория химической связи, кинетики и катализа» («Химия», 1991). Один из авторов – известный ученый В.Ганкин, доктор химических наук, в настоящее время является президентом Института теоретической химии, Петербург – Бостон – Нидхам. Второй автор – Ю.Ганкин, кандидат химических наук, специалист по теоретическим основам химического анализа, директор по развитию химических баз данных компании MDL Burlington, США.

Авторы предлагают взамен трудно усваиваемой квантовой химии стройную электростатическую картину строения вещества, простую и понятную любому студенту как профильного, так и непрофильного вуза. Такая научная основа преподавания общей химии постепенно становится традиционной в США. У авторов есть уверенность, что и в России она найдет своих приверженцев.

Не менее ценной в учебном пособии является попытка формирования новой, можно сказать, неоклассической научной парадигмы. Это научный подход, базирующийся, с одной стороны, на проверенных веками базовых физических сущностях, а с другой стороны – решительно отвергающий идеи, теории и понятия, не согласующиеся с накопленным опытом и не способствующие эффективному развитию науки.

Книга разбита на два уровня. Первый уровень основан на школьном курсе химии. Второй – рассчитан на студентов вузов. Материалы, которые могут послужить предметом научных дискуссий, предназначены преимущественно преподавателям химии и ученым, интересующимся развитием теоретической химии и вопросами естественнонаучного образования. Они обозначены звездочкой.

В конце основной части расположены вопросы для самоконтроля к каждой главе. Разнообразные графики, схемы, таблицы и текстовые выделения помогают усвоить материал и закрепить знания по химии.

Пособие можно также рекомендовать преподавателям специализированных средних школ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы в долгу перед многими, кто вносил предложения, высказывал критику и другим образом участвовал в создании этой книги. Настоящим выражаем нашу самую сердечную благодарность:

Виталию Аронову, Ирине Ганкин-Сигал, Александру Горштейну, Людмиле Коломеец, Сергею Крюкову, Владимиру Кузнецову, Ольге Куприяновой, Алексею Лезникову, Якову Мазур, Игорису Мисюченко, Марине Ноженко, Софи Перлин, Александру Рогач, Александру Санину и Лизе Сигал.

Отдельное спасибо Tisch Library, Tufts University в лице Ann Marie Ferraro и Annah Jones.

Мы также очень признательны уже ушедшему из жизни великому химику, Linus Pauling, который призывал нас продолжать нашу работу.

ВВЕДЕНИЕ

Основные трудности в преподавании химии проистекают из-за того, что химические явления учителя пытаются объяснить на основе квантовой химии, которую преподавателю трудно понять самому. Широко используемые квантово-химические объяснения включают представления и принципы, физические основы которых неясны до сих пор.

Основные недостатки квантово-химических объяснений заключаются в следующем:

1. Нарушено золотое правило обучения, гласящее, что новый материал, объясняемый преподавателем, должен всегда базироваться на знаниях, которые учащиеся приобрели в предшествующий период обучения. Основы квантовой химии даются только как часть университетской программы на 4-м курсе физико-математических факультетов.

2. Объяснения явлений, дискутируемые в науке до настоящего времени, не должны входить в учебник.

Спор о реальности сущего двух титанов – Эйнштейна и Бора, бой между тьмой кванта и светом классики закончился вничью. Тот самый Эйнштейн, который своей теорией относительности разрушил фундамент классической физики, считал квантовую механику неполной теорией. Бор – создатель первой квантовой теории атома – активно участвовал в разработке основ квантовой механики. Они так и не смогли прийти к единому мнению.

Квантово-химические объяснения химических явлений в существующих учебниках не оставляют у студентов сомнений, что такие явления, как волновые свойства частиц и делокализованные электроны, существуют в действительности, что электроны могут находиться только на орбиталях и что эти орбитали могут гибридизироваться. То, что квантово-химические объяснения, приведенные в учебниках химии, на самом деле являются выдумкой авторов, было указано в одном из основных учебников «Quantum Chemistry» (Квантовая химия), который переиздавался Ирой Левин пять раз с 1970 по 2004 г.

В первом издании учебника (1970 г.) на с. 559 написано: «Существует тенденция считать "конфигурационное взаимодействие", "гибридизацию" и т.п. реальными физическими явлениями. Эти понятия являются артефактами – названиями приближений, используемых при расчетах. Даже понятие орбиталей не более чем название приближения, и, строго говоря, орбиталей не существует».

В пятом издании (2004 г.) на с. 609 сказано: «Различие между энергией отдельной структуры I и энергией, найденной при наложении всех структур, полученных по методу валентных связей, является *энергией резонанса бензола*. Иногда говорят, что бензол «стабилизирован резонансом», но, конечно, резонанс не есть реальное явление».

Все объяснения, основанные в соответствии с квантовой химией, на такой аргументации, как орбитали, резонанс, обменная энергия, гибридизация и т.д., воспринимаются студентами как реальные физические явления. Эти знания являются ложным знанием, которое, как мы знаем, хуже невежества.

В своем докладе на 225-м заседании Американского химического общества в Новом Орлеане, чтобы немного развлечь слушателей, Дж. Спенсер привел примеры квантово-химических объяснений, взятых из обычных учебников. Слушатели по большей части отреагировали смехом и искренне аплодировали докладчику. Это подтверждает правильность известного высказывания: *«Человечество смеясь расстаётся со своими заблуждениями»*.

Основные трудности в объяснении студентам химической связи и химических реакций заключаются в том, что в прошлом столетии в рамках квантовой химии наука не смогла объяснить физический смысл образования химической связи, химической реакции и катализа.

Огильве писал: «Каково состояние знаний о теории химической связи в 1990 г.? Мы знаем, *что это не палка между двумя шариками*, как химики-органики представляли ее в XIX веке. И это, конечно, не орбитали. Если мы знаем, *что не является* химической связью, можем ли мы сказать, *что знаем, что представляет собой* химическая связь?» (JCE. 1990. Т. 67. С. 280).

«Почему атомы иногда образуют связи? Ответ на этот вопрос, в идеале, должен быть простым. Легкая понятная теория не только должна объяснить, почему атомы объединяются, образуя молекулы, но

и предсказать трехмерные структуры полученных соединений, а также их энергию и другие свойства образующихся связей. К сожалению, ни одна существующая теория не выполняет эти задачи удовлетворительно для всего многообразия известных соединений. Кроме того, представляется вероятным, что если такая теория объединит все соединения, то она не будет простой». Stephen Lower, виртуальный учебник химии <http://www.chem1.com>.

Ричард Фейнман, получивший Нобелевскую премию по физике, спрашивал: «Если бы вас попросили выразить для следующего поколения одним предложением самое важное знание, которым мы обладаем, каким бы оно было?» Его собственный ответ звучал так: «*Все состоит из атомов*». Фейнман продолжает: «Но следующее поколение может спросить, каковы размеры и форма атомов? *Как* они соединяются друг с другом?» (Фейнмановские лекции по физике. Т. 1. Современная наука о природе. Гл. 1).

Р. Фейнман озвучил типичные представления физиков о химии: «В наше время неорганическая химия как наука свелась в основном к физической и квантовой химии; первая изучает скорости реакций и прочие их детали (как сталкивается молекула с молекулой, какие связи разрываются в результате столкновений и т. д.), а вторая помогает понимать происходящее на языке физических законов. В самых глубинах теоретической химии лежит квантовая механика. Однако объяснение, даваемое квантовой механикой, это все-таки объяснение в *принципе* (т. е. оно не раскрывает физического смысла)». (Фейнмановские лекции по физике. Т. 1. Современная наука о природе. Гл. 2).

В издании «Journal of Computational Chemistry» (2007. Т. 28, вып. 1) сказано: «Мы надеемся, что в этом специальном выпуске «Журнала вычислительной химии» читатель увидит, что мы все еще далеки от понимания природы химической связи и что еще много предстоит сделать химическому сообществу в этом направлении. С точки зрения химиков, химические связи характеризуют разнообразие химического вещества во Вселенной. Попытка понять суть химических связей в терминах, доступных для человеческого разума, равна пониманию материального мира – вечной задачи для ученых. Диалог химиков о понятии химической связи продолжается...».

Писатель Стивен Вайнберг, лауреат Нобелевской премии по физике 1979 года, в «Мечтах об окончательной теории» пишет: «Год назад [~1991] Филипп Канделас (физический факультет в Техасе) и я ждали лифт. Наш разговор коснулся молодого аспиранта, который подавал надежды как теоретик и который пропал из виду. Я спросил Фила, что помешало исследованиям бывшего студента. Фил грустно покачал головой и сказал, что тот попытался *понять* квантовую механику».

Согласно С. Липпарду (C&EN. 2000, № 7, август), в результате недавних революционных изменений в химии старые парадигмы уступили место новым. В частности, парадигма, согласно которой природа химической связи может быть разрешена только в рамках квантовой механики, была изменена. На смену пришла теория, утверждающая, что эту проблему можно решить в рамках классического феноменологического подхода (см. В. и Ю. Ганкины. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. М.: Граница, 1998).

В процессе химической революции ответы на вопросы: как соединяются атомы и как протекают химические реакции? – позволили понять и объяснить физическую природу основных химических явлений: образование химической связи, кинетики и катализа, – а также понять физический смысл основных правил и законов: правила Льюиса, правила резонанса и Периодического закона. Особенно важно для обучения, что эти объяснения стали *доступными для понимания*.

Точку зрения физиков на химию в начале XX века выразил Э. Резерфорд (удостоенный Нобелевской премии по химии в 1908 г.): «Наука делится на физику и коллекционирование почтовых марок». Т. е. химия причислялась к эмпирическим наукам.

ПРЕДЫСТОРИЯ: ИЗМЕНЕНИЯ УЧЕБНОГО КУРСА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

В 1990 г. Отделение химического образования АХО создало Рабочую группу по составлению учебного курса по общей химии.

Члены рабочей группы: Stephen Berry (Чикагский университет), George Bodner (Университет Пердью), Orville Chapman (Калифорнийский университет, Лос-Анджелес), William [Flick] Coleman

(Колледж Уэллсли), Arthur Ellis (Висконсинский университет в Мэдисоне), John Fortman (Государственный университет Райт), Ron Gillespie (Университет МакМастера), Stephen Hawkes (Орегонский государственный университет), Dudley Herschbach (Гарвардский университет), Herbert Kaesz (Калифорнийский университет, Лос-Анджелес), Joseph Lagowski (Техасский университет в Остине), Ram Lamba (Интерамериканский университет Пуэрто-Рико), David MacInnes (Гилфордский колледж), Patricia Metz (Техасский технический университет), Jerry Mohrig (Колледж Карлтон), Karen Morse (Государственный университет Юты), Lyman Rickard (Университет Миллесвилля), Ethel Schultz (Национальный научный фонд), James Spencer, *председатель рабочей группы* (Колледж Франклин и Маршалл), Jeffrey Steinfeld (Массачусетский технологический институт), Judith Strong (Государственный университет Мурхед), Tamar [University] Susskind (Оклендский общинный колледж), Hussy Taft (Служба тестирования в образовании).

Запасной состав рабочей группы: Theodore Brown (Иллинойский университет), Ernest Eliel (Университет Северной Каролины), Clark Fields (Университет Северного Колорадо), Baird Lloyd (Колледж Эмори и Генри), Joseph Morse (Государственный университет штата Юта), Alan Pribula (Государственный университет Таусон).

Информацию об этих ученых вы сможете найти в Википедии и других страницах интернета.

Основные итоги работы этой группы были опубликованы в 1991 г. (JCE. № 3. P. 182).

ТОЧКА ЗРЕНИЯ РОНАЛЬДА ДЖ. ГИЛЛЕСПИ

В мае 1997 года член этой Рабочей группы Рональд Гиллеспи пишет статью «Комментарии: реформирование учебника по общей химии», в которой он высказывает свои взгляды на преподавание этой науки. Выдержки из этой статьи приведены ниже.

Большинство из нас, преподавателей химии, хотят, чтобы студенты поняли, чему мы их учим. Но многие студенты, пожалуй, даже большинство из них, не пытаются понять. Даже если они ставят перед собою цель понять, то обычно вскоре приходят к выводу, что это

слишком сложно, по крайней мере, в рамках доступного времени, и тогда они обращаются, как и другие, к *изучению* материала. Под этим понятием они подразумевают заучивание названий веществ, формул, определений окисления и восстановления, форм орбиталей, способов присвоения степеней окисления, вычисления рН и пр.

Большинство студентов не особенно возражают против этого, т. к. это именно то, что они делали в школе, и то, что означает для них понятие «учиться». Многим не нравится то, что от них ждут понимания материала, поскольку они уже пришли к выводу, что легче запоминать, и большинство из них даже не имеет представления о том, что означает понимать. Для нас может показаться удивительным то, что они считают химию очень абстрактным, очень трудным предметом, не имеющим отношения к реальной жизни.

Но это, пожалуй, не столь удивительно, если вспомнить, что для этих студентов химия состоит из большого количества внешне не связанного между собой, неинтересного и бесполезного материала, который они скорее запомнили, а не поняли! Их основная задача состоит в том, чтобы пройти курс и перейти к тому, что они считают более интересным и полезным. Студенты извлекают очень мало пользы из курса химии, чтобы затем можно было применять эти знания в других курсах или в дальнейшей жизни, и очень мало (если это вообще имеет место) понимания того, что действительно представляет собой химия, – лишь убеждение, что им никогда не понять этого предмета.

На протяжении многих лет я замечаю, что когда при знакомстве с людьми выясняется, что я профессор химии, они всегда удивляются. Как этот вроде нормальный на вид парень смог понять всю эту чушь? Люди часто признают, отчасти словно извиняясь, или что химия была для них самым нелюбимым предметом в школе или университете, или что она была самым трудным из всех изучаемых ими предметов. Почему так редко встречаются те, для кого химия была захватывающей, или увлекательной, или по крайней мере интересной наукой? Почему большинство считают химию столь абстрактной и трудной? Почему они не понимают той химии, которой мы пытаемся их обучить?

ХИМИЯ:

СВЯЗЬ МЕЖДУ МАКРОСКОПИЧЕСКИМ МИРОМ НАБЛЮДЕНИЙ И МИКРОСКОПИЧЕСКИМ МИРОМ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Многие из нас давно осознают, что в том, как мы преподаем, не все правильно, но нет общего понимания того, как именно необходимо изменить курс, чтобы студенты не считали химию таким сложным, неинтересным и абстрактным предметом. Проблема состоит в том, что студенты с трудом понимают связь между макроскопическим миром наблюдений и микроскопическим миром атомов и молекул. Тем не менее именно этот аспект химии отличает ее от других наук. Если студенты не видят этой взаимосвязи, им не понять значение химии для реального мира. Понимание этого принципа является, возможно, самым главным из того, что студент может извлечь из курса общей химии.

ПОЧЕМУ ПРОГРАММЫ ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ ПОЧТИ НЕ МЕНЯЮТСЯ?

Преподавание общей химии обсуждалось на бесчисленных конференциях и симпозиумах, в ходе деятельности рабочих групп и комитетов, а также на заседаниях министерства образования, однако мало что изменилось, и общая химия остается такой, какой она была 20 или даже 40 лет назад. Почему? Одной из причин может быть то, что не изменились учебники. Ни одна значительная перемена невозможна, пока новый вид учебника не опубликован и не утвержден повсеместно. Существует множество хорошо написанных и богато иллюстрированных пособий, но почти все они трактуют один и тот же стандартный материал в более или менее одной и той же стандартной манере. Неважно, насколько превосходными эти учебники представляются преподавателям, которые их выбирают, но им не удалось заинтересовать большинство студентов или обеспечить их пониманием химии или хотя бы полезной информацией, которую они могли бы запомнить и использовать в дальнейшей жизни.

Почему существует лишь несколько учебников, претендующих на новый подход? Издатели не хотят вкладывать деньги в производство нестереотипных книг, не надеясь на то, что одна из них может стать бестселлером и полностью изменить систему

преподавания общей химии. Даже те авторы, которые убеждены в необходимости изменений, не хотят писать слишком нетрадиционные книги из-за того, что при этом трудно найти издателя и получить признание. Почему ни одна из тех немногих опубликованных неконформистских книг, получивших широкое распространение, не привела к серьезной реформе курса общей химии? Потому что большинство преподавателей не видят необходимости в переменах либо не имеют времени для адаптации новых пособий и написания новых методик преподавания? Потому что ни один автор еще не открыл правильную формулу для стимулирования столь необходимых перемен?

КТО БУДЕТ ИНИЦИИРОВАТЬ И ПОДДЕРЖИВАТЬ РЕФОРМУ?

Мне кажется, что дискуссия продолжается уже достаточно долго. Мы, вероятно, никогда не добьемся всеобщего согласия по поводу того, как реформировать курс общей химии, пока не появится действительно новый учебник, который повлияет на такое число преподавателей, что новый способ преподавания станет общепринятым способом. Для издания подобных книг и их признания необходима инициатива, исходящая от таких организаций, как Национальный научный фонд, Американское химическое общество, а также от одного или нескольких крупных производителей химических веществ. Их поддержка и финансовая помощь будет необходима не только для субсидирования написания и издания этих книг, но и для программ по переподготовке преподавателей. Со стороны данных организаций нет более важного вклада в будущее химии, чем оказание такой поддержки.

1. *Забудьте о потребностях студентов, чьим профильным предметом является химия.* Очень немногие студенты, изучающие курс общей химии, становятся специалистами в этой области, и лишь небольшое число учащихся выбирает для изучения еще один курс химии. И хотя это и не главная причина для реформирования, конечно, мы надеемся убедить большее количество студентов стать специалистами в области химии. Тем не менее необязательно

включать материал в пособие только на основании того, что этот материал является необходимым для студентов, специализирующихся в области химии. Если у студентов появится энтузиазм в отношении изучения химии, они легко и охотно впитают этот материал на курсах по специальности.

2. Постоянно подчеркивайте связь между макроскопическим миром наблюдений и микроскопическим миром атомов и молекул. Эта взаимосвязь является уникальным аспектом химии, и понимание этого принципа делает химию живым и значимым предметом. Демонстрация свойств веществ, а также упоминание роли этих веществ в реальном мире, сопровождаемые объяснением полученных сведений с точки зрения атомов и молекул, из которых состоят вещества, имеют важное значение. Разъяснение в первую очередь сути наблюдений показывает студентам, что теории и принципы, являющиеся значительной частью общей химии, не просто предназначены для заучивания, но также призваны помочь в понимании этих наблюдений.

3. Отбросьте ненужные детали и лишнюю работу; сосредоточьтесь на том, что необходимо для понимания химии. Почему обязательно начинать учебник с подробных сведений о названиях и формулах веществ? Это скучно. Покажите студентам настоящую химию. Вводите важную информацию о названии и написании формул только тогда, когда они находятся в процессе обсуждения. Кто из химиков когда-либо беспокоился о составлении и подборе коэффициентов химических уравнений, особенно сложных окислительно-восстановительных уравнений, столь распространенных в приводимых в учебниках упражнениях? Немногие студенты получают удовольствие от поставленной перед ними такого рода задачи, но изучают ли при этом эти студенты химию? Хотя этот принцип важен, время, затраченное на составление любого, кроме самого простого уравнения, лучше использовать для изучения других тем.

Неужели для студентов действительно важно знать, как рассчитывать pH раствора, ведь им никогда не придется производить такой же расчет еще раз. Даже если в будущем им понадобится узнать pH раствора, они будут использовать pH-метр. Этот прибор позволит им получить более точное (гораздо более точное) значение, чем

упрощенный вариант расчета, который они вынесли (и, вероятно, уже забыли) из курса общей химии. Действительно ли студентам необходимо изучать формы орбиталей? Эти формы невозможно объяснить студентам на этом уровне. Разве недостаточно понимания того, что атомы удерживаются вместе силой электростатического притяжения электронов и ядер? Подробную информацию о теории химической связи следует оставить для лекций, предназначенных для студентов, специализирующихся в области химии.

4. Покажите широкую сферу применения химии. Студенты курса общей химии имеют широкий круг интересов. Почему бы не показать им, что химия действительно является центральной наукой, ключом для понимания всех материалов – органических и неорганических, синтетических или природных, почему бы не показать им, насколько химия важна для геолога, биолога, инженера, астронома, врача, эколога, по сути, для каждого человека? Сделайте курс общей химии действительно *общим*, а не курсом элементарной физической химии, как это имеет место быть в наши дни.

5. Сделайте учебник короче – так, чтобы материал мог быть пройден в том темпе, который предполагает время для понимания. Большинство текстов перегружает студентов количеством материала и деталей.

Возможно, эти предложения вдохновят какого-нибудь автора написать, какого-нибудь издателя выпустить и какую-нибудь организацию поддержать революционную книгу, в которой мы нуждаемся. Может быть, такой текст будет следовать лишь некоторым (или вовсе ни одному) из моих предложений, но я надеюсь, что вопросы, затронутые мною, подвигнут каких-нибудь потенциальных авторов предложить свои собственные решения. Приближение 2000 года побуждает многих задуматься о переменах. Будем надеяться, что химики отпразднуют наступление нового тысячелетия новым, более вдохновляющим подходом к общей химии.

В 1994 г. была издана книга под названием «Атомы, молекулы и реакции – введение в химию», написанная Р. Гиллеспи, Д. Итоном, Д. Хэмфри и Е. Робинсоном.

В 1996 г. Джеймсом Н. Спенсером, Джорджем М. Боднером и Лиманом Х. Ричардом было выпущено предварительное издание книги

«Химия: структура и динамика».

В предисловии к книге авторы написали следующее.

В 1989 г. Отдел химического образования Американского химического общества признал необходимость содействия развитию альтернативной методики преподавания химии. Для этого была создана Рабочая группа по вопросам преподавания общей химии. Мы являлись членами Рабочей группы, и книга «Химия: структура и динамика» – один из результатов проделанной нами работы.

Этот учебник написан для студентов, проходящих курс общей химии. При выборе информации, которая должна составлять базу учебника, мы руководствовались двумя критериями. Во-первых, сведения должны быть фундаментальными строительными блоками, необходимыми для понимания химии, т. е. это должны быть понятия, которые обеспечивают основу и для ядра курса, и для его модулей. Во-вторых, эти сведения должны восприниматься учащимися как непосредственно связанные с их специальностью или карьерой.

Традиционные учебники представляют понятия и принципы автономно, обозначая незначительную (если таковая вообще имеет место быть) взаимосвязь каждого понятия или принципа с остальным материалом. В пособии «Химия: структура и динамика» комплексная тематика используется для объединения в единое целое основополагающих проблем.

Авторы выступили против общепринятого подхода в области химии, который царил в научном мире в течение последних пятидесяти лет. Эти книги фактически являются вехами в истории преподавания общей химии.

В 1997 г. в «Журнале химического образования» (Journal of Chemical Education, JCE. № 7. С. 862) была опубликована статья Р. Гиллесли, в которой автор предложил ограничить курс общей химии объяснениями шести величайших принципов химии.

Чтобы ответить на вопрос, что должно быть включено в курс общей химии, мы должны задаться вопросом, какие фундаментальные идеи являются основополагающими для понимания и признания современной химии. Мы должны помнить, что курс общей химии не предназначен (или не должен предназначаться) для того, чтобы быть первым шагом в деле подготовки только будущих

профессиональных химиков. Курс должен быть ориентирован на потребности студентов, специализирующихся в изучении техники, медицины, так, чтобы они получили представление о том, каким химики видят материальный мир, какими проблемами химики занимаются в настоящее время и на какие вопросы может ответить химия. Нам необходимо показать им значимость химии для выбранной ими сферы деятельности, а также для повседневной жизни.

Я называю эти фундаментальные идеи «великими идеями химии». Здесь представлен мой список из шести понятий, лежащих в основе современной химии. Я считаю, что каждый вводный курс по химии в средней школе и университете должен включать эти идеи и весь курс, безусловно, должен быть выстроен вокруг них. Насколько глубоко следует рассматривать каждое из понятий, зависит от уровня и целей курса. Здесь я объясню, на каком, по моему мнению, минимальном уровне эти идеи нужно освещать в рамках общего курса химии в университете. Часть проблемы нынешней перегруженности программы для студентов первого курса состоит в том, что эти понятия зачастую представлены более подробно, чем это необходимо для понимания на уровне, соответствующем потребностям учащихся.

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ИОНЫ

Современная химия начинается с Дальтона и концепций атомов и молекул. Элементы являются своего рода материей, которая состоит из атомов одного вида. Соединения состоят из двух или более видов атомов, удерживаемых вместе в определенной пропорции. Чтобы понять, как атомы удерживаются вместе, формируя молекулы, мы обратимся к Резерфорду и концепции, согласно которой атом состоит из центрального ядра, окруженного электронами. Расположение этих электронов на энергетических уровнях или оболочках может быть легко выявлено на основании энергий ионизации и фотоэлектронных спектров, что сводится к понятию положительно заряженного ядра, окруженного валентной оболочкой.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ: ЧТО УДЕРЖИВАЕТ АТОМЫ ВМЕСТЕ В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ?

Все химические связи образуются с помощью электростатического притяжения между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными валентными электронами. Электростатическая сила является единственной важной силой в сфере химии. Связи не формируются путем перекрывания орбиталей, как мы нередко можем прочесть в книгах, это лишь модель, правда, модель, очень полезная и необходимая для студентов, специализирующихся в области химии, но я не думаю, что эта деталь крайне важна для студентов в курсе общей химии. Мы можем достичь хорошего понимания химии без нее, действительно, многие химики почти не используют данные сведения. Эта информация отвлекает внимание от реальной причины образования связи: электростатического притяжения между электронами и ядрами.

Есть более существенные темы для изучения в курсе общей химии. Кроме того, понятие орбитальной модели дает студентам неправильное ощущение того, что химия является сложным, абстрактным, математическим предметом, основанным на непостижимых концепциях, которые не могут быть внятно объяснены в рамках общей химии. Мы можем просто описать ионные связи, возникающие вследствие электростатического притяжения между ионами, и ковалентные связи, возникающие в результате притяжения связывающей электронной пары к двум атомным ядрам. Соответствующие структуры Льюиса демонстрируют нам, какое количество связей образует атом. На мой взгляд, эти понятия являются достаточными для обсуждения на вводном уровне вопросов, касающихся темы химической связи.

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ: ТРЕХМЕРНАЯ ХИМИЯ

Концепция молекулярной формы и геометрии играет важную роль в изучении химии со времен Ле Беля и Вант-Гоффа. Еще большее значение она получила после изобретения рентгеноструктурной кристаллографии. Понимание концепции формы является крайне

существенным для понимания широкого круга вопросов современной химии, например: биомолекулы и их функции, промышленные катализаторы (такие как цеолиты и твердые поверхности), а также синтетические полимеры. Наше понимание концепции формы и умение использовать ее в настоящее время таковы, что мы можем синтезировать практически любую форму, необходимую для конкретной цели: клеткообразные формы, которые улавливают ионы определенного размера; молекулы, которые имеют форму, необходимую для привязки только к конкретному типу молекулы (молекулы, которые «признают» друг друга); полимерные молекулы, которые проводят электрический ток и, таким образом, ведут себя как молекулярные провода, и т. д.

Многообразие и сложность молекул, которые могут быть созданы химиками, является удивительным и иллюстрирует очень важный аспект химии, а именно то, что фактически химия является творческой наукой. Химики создают новые структуры (молекулы), которые никогда не существовали ранее. В общей химии этому аспекту химии уделяется слишком мало внимания, хотя один только данный фактор может заинтересовать и увлечь студентов, наглядно демонстрируя то, что химия является предметом практичным, полезным и интересным, а не бессмысленным, теоретическим и абстрактным.

Мы располагаем очень простой моделью отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП), которая служит основой для обсуждения форм простых молекул и большинства свойств даже очень больших молекул. На уровне общей химии не следует идти дальше этой темы. Гибридные орбитали, часто обсуждаемые в этой теме, конечно, являются всего лишь еще одним аспектом орбитальной модели. Кроме того, они не объясняют понятие молекулярной геометрии, а просто описывают его в рамках орбитальной модели. Понимание концепции гибридных орбиталей имеет большое значение для студентов, специализирующихся в области химии, но не для студентов, изучающих курс общей химии. Благодаря программам молекулярного моделирования студентам стало еще проще понять и усвоить понятие форм молекул.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Говоря о понятии «кинетическая теория», я не подразумеваю вывод формулы $pV = 1/3 nmc^2 = nRT$, которая не является необходимой частью курса, я скорее определяю его как представление о том, что при температуре выше абсолютного нуля атомы и молекулы находятся в постоянном хаотическом движении: чем выше температура, тем быстрее они движутся. Объединение данной концепции с понятием межмолекулярных сил (электростатические силы притяжения между ядрами и электронами) обеспечивает понимание газообразного, твердого и жидкого состояний вещества. Постоянное движение атомов означает не только то, что молекулы перемещаются в пространстве, но и то, что они не являются неподвижными объектами – они вращаются, раскачиваются и колеблются. Мы можем использовать это представление для ознакомления с понятием инфракрасных спектров и их применением, например, в идентификации органических молекул.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Эти знания подводят нас к концепции химической реакции. Реакция возникает вследствие того, что молекулы движутся. Когда они сталкиваются друг с другом достаточно сильно, связи рвутся, и атомы перемешиваются между собой, формируя новые молекулы. Молекула может также разбиться на более мелкие молекулы в результате достаточно сильного колебания. Данные утверждения представляют собой простое, но основополагающее объяснение химической реакции. Чтобы идти дальше, мы можем также ввести понятие активационной энергии для того, чтобы мы могли объяснить, почему при обычной температуре некоторые реакции протекают очень быстро, а другие, наоборот, неизмеримо медленнее. Это и есть минимум того, что студенты должны понимать в отношении химических реакций. Детали, которые при этом обычно преподаются студентам – графики, необходимые для установления скорости и порядка реакции, интегральные кинетические уравнения реакции и т. д., – являются вторичными по отношению к этим основным идеям. Данные детали имеют большое значение для студентов, специализирующихся в

области химии, но я сомневаюсь, что они необходимы студентам, изучающим курс общей химии.

Тема химических реакций заслуживает гораздо больше внимания, пожалуй, больше всех из шести «великих идей», поскольку реакции составляют сущность химической науки. Понимание реакции было главной целью химии еще со времен алхимиков. В настоящее время нам известно множество различных типов реакций, но два из них, в частности кислотно-основной и окислительно-восстановительный, имеют принципиальное значение для неорганической, органической и биологической химии, и я считаю, что их необходимо рассматривать в рамках вводного курса. Однако они не могут быть полностью поняты только исходя из их определений – как передачи протона и передачи электрона. Их нужно вводить и обсуждать на основе наблюдения реальных реакций, проводимых студентом в лаборатории, или, за неимением лучшего, с помощью демонстрации реакций на лекции, или с помощью видеоаппаратуры. Эти два типа реакций, наряду с некоторыми другими, например реакциями осаждения, а в органической химии реакциями присоединения и замещения, дают нам возможность понять тысячи реакций, которые мы применяем и изучаем в области химии.

В рамках курса общей химии изучению реакций не уделялось должного внимания отчасти потому, что данная тема стала называться описательной химией и считаться неинтересной. Конечно, простое описание скучно. Но химия в своем развитии ушла далеко за пределы стадии простого описания: понимание реакций и их применение для конкретных целей – вот чем занимаются химики. Значительная часть технической и теоретической химии связана с синтезом новых веществ (материалов, пластмасс, медикаментов) и с созданием уже известных веществ более совершенными методами (менее затратные, экологически безвредные методы и т. д.).

Что в химическом мире вызывает наибольший ажиотаж? Создание новых молекул, таких, как, например, молекул инертных газов и бакминстерфуллерена. Мы должны уделять больше внимания фантастическим вещам, которые одаренные химики уже сотворили и

будут продолжать творить в сфере создания новых молекул, чтобы показать студентам, что химия предлагает безграничные возможности для творческого и изобретательного ума.

Периодическая система химических элементов оказывает большую помощь в классификации и понимании реакций. Ее создание имело настолько важное значение для развития химии, что я вполне мог бы включить ее в качестве одной из великих идей. Важно подчеркнуть, что периодическая таблица как средство для классификации и лучшего понимания свойств элементов и их соединений была изобретена Дмитрием Менделеевым (1834–1907) задолго до того, как что-либо стало известно о детальной структуре атома. В этом отношении она остается одним из самых полезных инструментов химика. При изучении реакций мы также широко используем такие понятия, как электроотрицательность, размеры атома, заряд ядра или эффективный ядерный заряд, которые могут быть выведены непосредственно исходя из данных о простой модели строения атома, описанной выше.

ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ

Наконец, необходимо знать, почему некоторые реакции происходят, а другие нет, или, точнее, почему некоторые реакции достигают равновесия, при котором образуется очень мало продукта, в то время как другие протекают преимущественно до конца. Мы понимаем это явление в рамках термодинамики – в особенности на основе концепций энергии и энтропии, первого и второго законов *термодинамики*, которую студенты считают трудным для усвоения предметом и поэтому малопривлекательным. Уравнения, на которых основывается формальная термодинамика, вызывают наибольшие затруднения. Если преподавать данную тему на формальном уровне, это может быть скучным и сложным. Даже слово *энтропия* может стать устрашающим термином, кажущимся абстрактным и трудным. Но так не должно быть. Любой человек в состоянии уяснить понятие хаотичности, и это все, что действительно нужно для понимания энтропии. Студенты уже встречались с понятием хаотичного движения

при обсуждении кинетической теории.

Реакции происходят, когда беспорядок системы (иными словами, реакционной системы и ее окружения) усиливается. Это случай экзотермической реакции: тепло, передаваемое окружающим частицам, усиливает энтропию, или беспорядок. Большинство реакций, которые происходят в обычных условиях, являются экзотермическими, потому что тепло, выделившееся в окружающую среду, приводит к усилению беспорядка, или энтропии окружения; это, как правило, больше, чем любое уменьшение энтропии, которое может возникнуть в системе. Мы можем получить эндотермические реакции, если увеличение беспорядка в системе больше, чем снижение беспорядка в окружении вследствие того, что тепло было передано из окружения системе. По сути, эта информация – все, что необходимо для понимания роли термодинамики для химических реакций: реакция будет идти, если суммарная энтропия системы и ее окружения увеличится.

Это важные идеи, которые должны быть усвоены до перехода в дальнейшем к понятию свободной энергии и уравнениям типа $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. На мой взгляд, в рамках вводного курса не стоит затрагивать более сложные темы. Подстановка чисел в уравнения не приведет к более глубокому пониманию студентами основных понятий, а решение численных задач станет скучным и ненужным занятием, если студенты не усвоили основные понятия.

ОБОСНОВАНИЕ ПРОГРАММЫ, ОСНОВАННОЙ НА ИЗУЧЕНИИ ВЕЛИКИХ ИДЕЙ И ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПЕРВОГО КУРСА

Данные великие идеи – это те концепции, которые, на мой взгляд, должны быть включены в курс химии для студентов первого курса с целью обеспечения базовых знаний по химии. Для студентов, выбравших специальность в области химии, эти сведения должны преподаваться более детально и использоваться во всех курсах. Студенты в области других наук, техники и медицины также должны возвращаться к их изучению при дальнейшем обучении. Я указал минимальный уровень рассмотрения, необходимый для усвоения этих концепций студентами первого курса. На мой взгляд, нет

необходимости изучать их более глубоко, хотя некоторые преподаватели пожелают сделать это. Во всяком случае, основная часть времени должна быть посвящена тому, чтобы великие идеи были действительно поняты. Необходимо использовать значительное количество разнообразных качественных вопросов, чтобы выявить, действительно ли учащиеся усвоили основной материал. Количественные упражнения, на которые легко ответить, например, путем подстановки чисел в заученные формулы, как правило, недостаточны для проверки знаний студентов.

Рассмотрение данных концепций на указанном уровне обеспечит студентам необходимое понимание, но не будет занимать все полезное время. Такое рассмотрение значительно способствовало бы решению главных проблем современных курсов: слишком много материала, слишком много внимания абстрактной теории, а не химическим реакциям, отсутствие времени для обновления курса с помощью нового, более актуального материала – химия окружающей среды, материаловедение, макромолекулы и полимеры, биохимия. Некоторые из перечисленных выше разделов также должны быть представлены в курсе общей химии, если мы хотим получить истинное введение в современную химию.

Как следует представлять основные идеи? Неправильно раскрывать каждую из них полностью и последовательно, поскольку большинство из них необходимы на ранней стадии обучения. Скорее, мы должны сначала только представить идеи, но не разрабатывать их в полном объеме, а затем следует показать, каким образом они используются для понимания свойств веществ и их реакций, развивая их дальше по мере необходимости. Иными словами, мы могли бы использовать их с целью рационального объяснения ограниченного числа свойств и реакций неорганических и органических веществ, выбирая, насколько это возможно, простые, относительно известные или обычные вещества, а также те вещества, которые имеют отношение к повседневной жизни. Затем мы сможем показать, что они также обеспечивают основу для понимания тех областей, где преимущественно наблюдается развитие современной химии (химия окружающей среды, материаловедение, биохимия и др.). Только в контексте такого рода применений студенты смогут в полной мере

оценить важность и полезность великих идей химии.

НАШЕ МНЕНИЕ

В своей статье Рональд Дж. Гиллеспи предложил ограничить курс общей химии до шести основных тем: строение атома, периодический закон Менделеева, химическая связь, химические реакции, химическая термодинамика и стереохимия.

Мы согласны, что этими разделами можно ограничить курс общей химии. В каких случаях мы даем студентам дополнительный материал? Когда необходимо более глубокое понимание явления.

Наша цель – создать понятный учебник общей химии, объясняющий основные химические явления.

Экспериментальные факты, накопленные за последние 50 лет, привели к изменению парадигмы химической кинетики и катализа. Согласно новой парадигме, химические явления должны рассматриваться как проблемы, касающиеся изменения потенциальной энергии электронов во внешних атомных оболочках. Доступное для понимания феноменологическое объяснение таких явлений, как химическая кинетика и катализ, в рамках новой парадигмы используется в курсе общей химии.

Гиллеспи не только указал минимальное количество тем, которыми должен ограничиться курс общей химии, но и какие именно материалы следует включить в каждый из шести разделов.

Наше предложение относительно содержания курса общей химии полностью совпадает с основными выводами, сделанными Рабочей группой и упоминаемыми в статьях Спенсера и Гиллеспи.

Мы поддерживаем предложение Гиллеспи в том, как должна быть ограничена учебная программа вводного курса химии. Однако предлагаемая нами учебная программа отличается от программы, предложенной Спенсером и Гиллеспи. Мы разъясняем физический смысл образования химических связей, роль катализа и ряд тех вопросов, которые не были решены до нас. Объяснения, предложенные в нашей программе, даются на основании теоретического подхода и ложатся на фундамент знаний учащихся, полученный ранее. Все выводы новой программы подкреплены как экспериментальными

данными, так и теоретическими объяснениями.

Наше предложение касается того, что Липпард назвал результатами «тихой химической революции», которая произошла в конце XX века.

В соответствии с результатами этой революции, Липпард предложил более 10 пунктов по грантам, среди которых был: «Мы хотим разработать новые теоретические подходы к объяснению химических связей и реакций». В процессе химической революции проблема химических связей и химических реакций была решена, и были найдены понятные объяснения этих явлений для учащихся.

Чтобы сравнить подход Гиллеспи с недавно предложенными объяснениями результатов исследований, проведенных в 1990–2002 годах, давайте рассмотрим подробнее содержание предложений Гиллеспи и тех, что выдвигаются нами.

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ИОНЫ

В этом разделе наше объяснение отличается незначительно от объяснения Гиллеспи и авторов других учебников.

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ. ЧТО УДЕРЖИВАЕТ АТОМЫ ВМЕСТЕ В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ?

В ходе «тихой химической революции» был достигнут значительный прогресс в трактовке физической сущности химических связей.

В своем учебнике общей химии мы объясняем химические явления на двух уровнях в зависимости от уровня знаний учащегося. Как уже говорилось, оба уровня основаны на знаниях, которые ученики получили во время предыдущего периода обучения. Основное отличие «старых» объяснений от «новых» заключается в том, что последние раскрывают физический смысл химической связи между атомами и отвечают на вопросы:

какова природа сил, которые связывают атомы в молекулы, а молекулы в вещества;

какие взаимодействия между ядрами и электронами являются наиболее важными;

почему термическое разрушение связи требует в два раза больше энергии, чем высвобождается при формировании связи;

почему благородные газы не образуют ковалентные химические связи между собой;

почему связи между элементами II группы на порядок слабее связей между элементами I и III групп и т. д.

Новое объяснение является феноменологическим, т. е. полностью построено на анализе и сравнении экспериментальных данных.

Так, например, заключение относительно слоистого строения атомов и количества электронов во внешней оболочке атомов делается на основании данных по энергии ионизации атомов элементов 2-го и 3-го периодов.

Все объяснения теории химических связей построены на сравнении экспериментальных данных относительно количества электронов на внешней оболочке и данных по валентности элементов. На основании этого сравнения была построена модель химической связи в молекуле водорода. Согласно этой модели, ковалентная химическая связь образуется из двух электронов, вращающихся в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра. При этом оба связывающих электрона входят во внешние оболочки обоих связываемых атомов.

В молекуле водорода (два протона и два электрона) между четырьмя частицами существует обычное электростатическое взаимодействие, энергия молекулы вычисляется посредством аналитического (алгебраического) решения. Значение энергии молекулы, полученное при этом вычислении, отличается от экспериментального значения менее чем на 3 %, что подтверждает определяющую роль электростатических сил в образовании химической связи.

Уравнения, составленные на основании модели, позволяют ответить на следующие вопросы: каково оптимальное количество электронов, необходимое для образования связи, или почему в образовании связи принимают участие два электрона, а не один или три? Расчеты показывают, что если в образовании связи

между двумя нейтральными атомами в газовой фазе принимают участие один или три электрона, то выигрыша в энергии при образовании связи не будет.

Результаты расчетов модели химической связи демонстрируют, что энергия связи увеличивается с увеличением разницы между первыми энергиями ионизации связываемых атомов. Рассчитанная зависимость энергии связи одного атома с другими (зависимость энергии связи от первой энергии ионизации второго атома) совпала с результатами экспериментальных исследований. Это доказывает, что в ходе образования ионных соединений типа NaCl перехода электрона от Na к Cl не происходит. В этом случае выигрыш в энергии будет при более значительном приближении пары связывающих электронов к ядру атома с большей первой энергией ионизации.

Гиллеспии предлагает объяснение ионных и ковалентных связей ограничить на уровне правил Льюиса, предложенных Льюисом в 1913 г.

Правила Льюиса включают такие «объяснения», как «желание» атомов достроить свои оболочки до оболочек инертных газов посредством а) переноса электронов либо б) обобществления электронов. Ни одно из этих предположений не имеет физического смысла. Общее предположение относительно атомов, желающих достроить свои оболочки до оболочек инертных газов, имеет антропофизический смысл. Льюис ввел эти правила с целью объединить ионные и ковалентные связи.

В существующих учебниках, в которых авторы ограничиваются описанием химической связи при помощи правил Льюиса, приводятся и исключения из правила Льюиса, и их объяснения. В то же время не дается толкование строения электронодефицитных соединений. Образование стабильных электроноизбыточных соединений типа SF_4 объясняется участием d -орбиталей в образовании связи. Освещение строения соединений, подобных I_3 , дается только в монографиях. Проблема написания таких структур, как SO_2 , объясняется в рамках теории резонанса. Иными словами, все объяснения разные, и все они являются квантово-химическими, т. е. студентов следует учить квантовой химии, которая непонятна ни

преподавателю, ни учащемуся.

Согласно нашему объяснению энергии связи, такой как гомоатомная (H_2 , Cl_2) и гетерополярная ($NaCl$), оба связывающих электрона входят во внешние оболочки связываемых атомов. Это означает, что число электронов на внешней оболочке обоих связываемых атомов увеличивается на один электрон. В общем, 8 электронов внешних оболочек атомов второго и третьего периодов вовсе не являются целью атома при образовании стабильной молекулы, а ограничивают возможности атома присоединять (связывать) другие атомы. Соответственно, антропофизический компонент правила Льюиса исключается.

Электронодефицитные соединения не являются исключениями в рамках данной теории. Эта теория, помимо анализа данных по валентности стабильных соединений и количества электронов на внешних электронных слоях атомов второго и третьего периодов, также включает анализ экспериментальных данных по электронной изомеризации. Эти экспериментальные данные были получены во второй половине XX века.

Опытным путем было доказано, что когда один атом связан с другим аналогичным атомом каким-либо видом связи (одинарной, двойной, донорно-акцепторной, ковалентной, ван-дер-ваальсовой), электронные изомеры превращаются один в другой с большой скоростью благодаря быстрому перемещению электронов. Т. е. вопрос, обсуждавшийся на протяжении 50 лет, о строении соединений типа SO_2 , C_6H_6 , I_3 , PCl_5 , SF_4 , и XeF_4 был решен.

Это объяснение является одним-единственным для всех соединений и не требует знания квантово-химических гипотез и теорий. Оно показывает, что утверждения квантовой химии о резонансных гибридах, об отсутствии электронной изомеризации абсолютно неверны.

Идея исключения квантовой химии из химических курсов не встретила существенных возражений со стороны многих преподавателей. Большинство из них и ранее было против преподавания этого раздела из-за трудностей как его изложения, так и восприятия учащимися. Даже сами создатели квантовой механики

(этой основы квантовой химии) – А. Эйнштейн, Н. Бор, Э. Шредингер – не понимали физического смысла этой науки.

Эйнштейн писал: «Все эти пятьдесят лет мучительных размышлений не приблизили меня к ответу на вопрос, что же такое квант света. Сегодня любой Том, Дик или Генри думает, что он знает, что это такое, но он ошибается».

Как известно, Н. Бор так высказался о квантовой механике: «Если вы думаете, что вы понимаете ее, то это только показывает, что вы не имеете даже приблизительного представления о ней».

Э. Шредингер также писал о квантовой механике: «Это не только практически недоступно, но и просто невысказуемо. Или, чтобы быть более точным, мы, конечно, можем думать об этом, что это более понятно, чем треугольный круг, и менее понятно, чем крылатый лев».

«Никто не понимает квантовую теорию», – сказал в 1980 г. Р. Фейнман, один из крупнейших физиков нашего времени.

Основные проблемы теоретической химии базируются на представлениях о физической природе химической связи и химических реакций. Квантовая химия не дает ответа на эти вопросы. Однако и предложение о возврате к описательной химии не вызывает энтузиазма среди преподавателей, поскольку это значительно снижает интерес учащихся к изучаемому предмету.

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ: ТРЕХМЕРНАЯ ХИМИЯ

Это один из наиболее важных разделов химии. Однако его (раздела) объяснение, даже в упрощенном виде Гиллеспи, является довольно сложным по сравнению с другими разделами общего курса химии. Вот почему в нашем учебном пособии мы ввели, в отличие от интерпретации Гиллеспи, более упрощенную ее форму. Наши объяснения содержат причинно-следственные связи с теорией химической связи, которая приводится в каждом соответствующем разделе.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

В 1868 г. Лотар Мейер заявлял: «Химические явления должны рассматриваться, как если бы они были проблемами механики». Это заявление служит эпиграфом к главе «Скорости и механизмы химических реакций» в книге «Основные законы химии» (Г. Грей, Р. Никсон, Дж. Хейт, М.: Мир, 1982). В учебнике Лайнуса Полинга (Общая химия. М.: Мир, 1970. С. 563) приведен рисунок, иллюстрирующий, как взаимодействующие молекулы очень быстро приближаются друг к другу, сталкиваются и затем распадаются.

Изменения в понимании и объяснении химических реакций в ходе последней химической революции произошли на уровне изменения парадигмы. Было установлено:

1. Взаимодействие насыщенных молекул происходит не по молекулярному механизму, а по цепному, в котором активными частицами являются ионы, радикалы или коненсы. Эти активные частицы образуются из исходных насыщенных молекул в результате диссоциации или из веществ, которые используются в качестве катализатора.

В рамках старой парадигмы предполагалось, что прямое молекулярное взаимодействие является общим механизмом химических реакций, а цепные реакции рассматривались как частные случаи.

2. Взаимодействие активных частиц с насыщенными молекулами происходит не через переходное состояние (ПС), находящееся на вершине потенциального барьера, а через промежуточное соединение (ПрС), расположенное в минимуме.

3. В общем случае, лежащем в основе старой парадигмы, предполагалось, что взаимодействие молекул между собой и активных частиц с молекулами происходило в один этап. Согласно новой теории, взаимодействие активных частиц с молекулами происходит в три этапа: ассоциации, электронной изомеризации и диссоциации.

4. Согласно старой парадигме, главной движущей силой химических реакций была кинетическая энергия исходных молекул [теория активных столкновений (ТАС) и теория переходного состояния (ТПС)], которая тратится на разрушение старых химических связей во время реакции. В рамках этой парадигмы оставалось непонятным, как в

ходе химических реакций, протекающих при температурах 30–200 °С, разрушались химические связи, хотя для их термического разрушения требовалась температура свыше 2000 °С. Т. е. теория противоречила экспериментальным данным.

Согласно новой парадигме, во время взаимодействия активной частицы с насыщенной молекулой, протекающего в три вышеуказанные стадии, в результате реакции электронной изомеризации сильная старая ковалентная связь превращается в слабую ван-дер-ваальсову связь (ВВС) без каких-либо энергетических затрат или расхода энергии во время изомеризации. Термическая энергия в основном тратится на образование чрезвычайно малого количества активных частиц. Поэтому визуальные картины сталкивающихся насыщенных молекул, описанные выше, неверны.

5. В рамках механического подхода при описании факторов, определяющих скорость реакции, указывались только влияние температуры и концентрация исходного вещества.

Вопрос о влиянии химического строения реагирующих веществ на скорость реакции даже не поднимался.

Согласно экспериментальным данным, скорость химических реакций в первую очередь определяется химической природой реагирующих веществ. Радикалы, например, вступают во взаимодействие с насыщенными молекулами более чем в 10000 раз быстрее по сравнению со скоростью взаимодействия насыщенных молекул между собой.

В рамках нового подхода удалось понять и объяснить влияние природы реагирующих веществ на скорость химических реакций.

6. В рамках старой интерпретации общее объяснение катализа было «черной дырой».

До появления квантовой химии при объяснении катализа рассуждали примерно следующим образом. Поскольку вследствие катализа (положительного) реакция ускоряется во много тысяч раз, то его влияние сказывается через экспоненциальный член. Экспоненциальный член содержит единственный переменный параметр, который при постоянной температуре зависит только от природы взаимодействующих веществ и типа реакции, – энергию

активации. Следовательно, в случае положительного катализа катализатор снижает общую энергию активации процесса. Некорректность этого объяснения детально будет показана ниже. Следует отметить, что в рамках общей теории катализа несостоятельность как теории активных столкновений, так и теории переходного состояния становится очевидной.

Известно, что каталитические реакции протекают через образование промежуточных соединений, концентрация которых во много раз меньше концентрации исходных веществ. Их кинетическая энергия в случае гетерогенного катализа близка к нулю. Согласно теории активных столкновений и переходного состояния, скорость каталитической реакции должна быть много ниже, чем некаталитической, т. е. экспериментальные данные для гетерогенного катализа находятся в полном противоречии с основными концепциями обеих теорий: теории активных столкновений и теории переходного состояния.

В существующих учебниках катализу отводятся 5–10 страниц из 800 страниц учебника, хотя более 90 % химических реакций являются каталитическими. В рамках новой интерпретации явление катализа делается понятным и объяснимым на уровне курса общей химии в отношении как общих, так и частных случаев каталитических реакций. Теория химических реакций, подобно теории химических связей, является феноменологической.

Механизм взаимодействия активных частиц с насыщенными молекулами основан на экспериментальных данных по электронной изомеризации.

ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ

Гиллеспи, так же как и Спенсер, считает, что термодинамика слишком сложна для преподавания. Он предлагает объяснять энтропию как степень беспорядка. Гиллеспи включил энтропию в вводный курс химии, поскольку энергия и энтропия позволяют ответить на следующие вопросы: *1) почему одни реакции происходят, а другие нет? 2) почему одни реакции протекают до конца, а другие нет?*

В ходе «химической революции» было обнаружен ответ на первый вопрос: реакции протекают, когда в системе имеются химически активные частицы. Ответ на второй вопрос будет очевиден и доступен для понимания, если мы будем изучать не только прямые реакции, но и обратные. Мы считаем, что ответ на него надо включить в физическую химию для студентов, специализирующихся в этой области.

Надо ли говорить об энтропии в общем курсе химии? – спорно, по следующим причинам: из двух объяснений по энтропии, обсуждаемых в литературе, термодинамического и статического (Больцман), первое очень трудно для преподавания, а второе является математическим, поскольку не имеет физического содержания.

Понятия «свободная энергия» по отношению к химии является общим (т. е. философским) вопросом. Поняв, как формируются и разрушаются химические связи, поняв непроизводительный расход энергии во время термического разрушения связи, который приводит к снижению потенциальной энергии электронов (увеличение расстояния между связывающими электронами и ядрами) в неразрушенных молекулах, все химические вопросы можно объяснить без введения понятий «свободная энергия» и «энтропия».

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Периодический закон, сформулированный Менделеевым в 1869 г., выглядел следующим образом: свойства химических элементов не произвольны, а находятся в периодической зависимости от их атомной массы.

В рамках основных научных парадигм, царивших в науке со времен Ньютона, этот закон выглядел совершенно парадоксально. После открытия строения атома и выяснения того факта, что атомная масса сосредоточена в ядре атома, парадоксальность Периодического закона еще больше возросла. Г. Мозли переформулировал закон: «заряд ядра, а не атомная масса, является важнейшим свойством элемента, определяющим его химические свойства» (*Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 312*). Как это маленькое ядро, окруженное

большим количеством электронов, влияет на свойства атома и молекул?

Для выяснения физического смысла Периодического закона нами были использованы экспериментальные данные по первому потенциалу ионизации атомов, радиусу атомов и количеству электронов во внешнем слое атомов. Периодичность изменения этих свойств атомов совпадала с периодичностью изменения химических и физических свойств элементов (например, для 2-го и 3-го периода – 8), что позволило сделать вывод, что именно эти три свойства атомов определяют химические и физические свойства элементов.

Мы смогли найти ответы на вопросы:

Почему эти три свойства меняются периодически?

Каким образом (каков механизм) заряд ядра элемента влияет на химические свойства элемента?

Почему периодичность изменения физических и химических свойств элемента для второго и третьего периода 8 элементов, а основное химическое свойство элемента *валентность в этих периодах имеет значение 4 элемента?*

Ответом на первый вопрос явились экспериментальные данные по энергии ионизации, которые показывали, что внутренние слои всех элементов содержат одинаковое количество электронов (2 в слое ближайшем к ядру и 8 в остальных внутренних слоях).

Соответственно, увеличение количества электронов в атомах, происходящее при увеличении заряда ядер, приводит к тому, что количество электронов на внешнем слое атомов при линейном росте заряда ядер меняется периодически. Качественным объяснением одинакового количества электронов во внутренних слоях всех элементов является следующее объяснение: при увеличении заряда ядра атома на единицу протона с одновременным присоединением к нему электрона во внешний электронный слой происходит выигрыш энергии за счет приближения нового электрона к ядру атома (наибольший выигрыш в энергии происходит при вхождении нового электрона во внешний слой атома) и проигрыш энергии за счет приближения этого электрона к электронам, находящимся в атоме, прежде всего к электронам, находящимся во внешнем слое атома. Т. е.

модель, предполагающая, что электроны, окружающие ядро, вращаются вокруг него по концентрическим окружностям, лежащим в одной плоскости, имеет аналитическое решение и рассмотрена в нашей работе. Согласно этой модели, например, к атому водорода электрон может присоединиться в существующий верхний слой, а к атому гелия электрон не присоединяется, что и наблюдается в эксперименте: сродство атомов гелия к электрону имеет отрицательное значение.

Согласно расчету модели, к атому, имеющему заряд ядра 3 единицы протона, электрон присоединялся, но не в существующий верхний слой, а начинал образовывать новый верхний электронный слой, что также наблюдается в эксперименте. (Сродство атома лития к электрону 0.6 эВ.) В расчетах модели предполагалось, что электроны и ядра являются частицами, между которыми действуют силы Кулона. Количественное совпадение расчета с экспериментом являлось онтологическим объяснением физической природы слоистого строения атомов, а также периодического изменения радиусов атомов и их энергии ионизации, зависящих, согласно модели и эксперименту, от количества электронов во внешнем слое.

После выяснения физической природы периодического изменения количества электронов во внешнем слое настала очередь для ответа на вопрос, почему валентность элементов второго и третьего периода меняется с периодом в 4 элемента, в то время как количество электронов на внешнем слое и зависящие от него свойства – первый потенциал ионизации и радиус атомов – меняются с периодом в 8 элементов. Это удалось в ходе выяснения причин аномальности ряда элементов (имеется дополнительное препятствие для проникновения иэвне в наружный слой атома).

Мы поняли физический смысл Периодического закона после уяснения, что химические реакции протекают по цепному механизму, где активные частицы – это частицы с незаполненным внешним слоем. Мы поняли и объяснили физический смысл правил Льюиса, правил валентности, правил Семенова – Поляни.

Что же следует включить в вводный курс химии, помимо вышеупомянутых вопросов, предложенных Гиллеспи и Спенсером?

Это вопрос корреляции макроскопического мира наблюдений и микроскопического мира атомов и молекул.

В разделе «Физические и химические свойства веществ» мы описали связи параметров атомов и молекул с физическими и химическими свойствами веществ, образовавшихся из этих атомов и молекул.

В США дискуссии о химическом образовании продолжались 30 лет. Главный тормоз в разрешении проблемы был связан в первую очередь с эйфорией от первых успехов квантовой механики, во вторую – с инерцией мышления. По результатам работы комиссии вышли три статьи, опубликованные в США еще до 1990 г. В этих статьях основное внимание было уделено устранению квантово-химических объяснений, однако новых вариантов объяснений предложено не было.

К результатам деятельности Рабочей группы можно отнести и создание новых учебников. Выпущенные членами Рабочей группы учебники содержат 6 основных тем, отраженных в заключительном отчете. Но эти темы не объединены причинно-следственными связями, изложенные законы и правила имеют неясный физический смысл. Несмотря на критику квантово-химических объяснений, эти авторы не смогли представить общую химию без квантово-химической теории, которая мало доступна пониманию. Рабочая группа Отдела химического образования обсуждала методику курса общей химии. Она поднимала вопросы: объем и состав курса, глубина изложения материала, какими темами ограничить учебник. Но при этом опиралась на достижения 20-х годов прошлого столетия.

В химическом образовании в течение последних 50 лет нарушается «золотое» правило любого образования: новый материал, объясняемый учащимся, должен быть основан на материале, который учащиеся освоили в предшествующий период обучения. В настоящее время основные химические явления в учебниках объясняются на основе квантовой механики. Основу квантово-механических объяснений химических и физических явлений составляет математический аппарат, который изучается на последних курсах физико-математических факультетов университетов.

Мы считаем, что учебник должен быть освобожден от неразрешенных и тем более от неправильно решенных вопросов.

Должны быть исключены те объяснения, которые за последние десятилетия признаны ошибочными: ионная связь, металлическая связь, существование орбиталей и таких явлений, как гибридизация, резонанс структур и т. д.

Р. Дж. Гиллеспи считал, что «даже если [студенты] ставят перед собою цель понять [химию], то обычно вскоре приходят к выводу, что это слишком сложно, по крайней мере, в рамках доступного времени», и тогда они обращаются к заучиванию материала. Понять материал, излагаемый в современных учебниках, включая учебники, выпущенные членами Рабочей группы, невозможно, т. к. они ограничиваются описанием законов и правил (правила Льюиса, Правила резонанса, Периодического закона и т. д.) на уровне знаний 20-х годов прошлого века. В то время физический смысл этих законов и правил был неясен. Такой материал можно только запомнить и нельзя понять. Словосочетание «понять химию» предполагает осознание физической сущности химических явлений. Химия за последнее столетие достигла высокого уровня систематизации эмпирических данных в законы и правила, но осталась на уровне «коллекционирования марок», как говорил Резерфорд. В течение 1960–2000-х годов нам удалось понять и объяснить физический смысл правил Льюиса, правил резонанса, правил валентности, правил Семенова – Поляни, Периодического закона и других законов и правил и опубликовать учебники и учебные пособия, альтернативные существующим, как в виде печатных изданий, так и в интернете.

В России в 1986–1987 гг. нами были опубликованы две работы, где предлагались новые объяснения процесса образования химической связи и протекания химической реакции. В 1991 г. вышла на русском языке книга «Новая теория химической связи и химической кинетики и катализа», а в 1992 – на английском. В 1998 г. мы выпустили книгу «Как образуются химические связи и протекают химические реакции». Однако эти книги практически остались незамеченными. Помимо основной причины такого отношения – всеобщей тенденции избегать чего бы то ни было нового – была и другая причина: большинство наших работ по этой тематике (более 30) было задепонировано в ЦСИФ ЦНИИТЭНефтехим в 1982 г. и опубликовано в

нереферируемых журналом «Chemical Abstracts» источниках. Главным отличием наших учебников от всех предыдущих является то, что они позволяют ПОНЯТЬ химические явления, ПОНЯТЬ их физический смысл и перейти от ЗАПОМИНАНИЯ материала, изложенного в учебниках, к его ПОНИМАНИЮ, о чем мечтал Дж. Гиллеспи.

В 1998 г. мы начали работы по созданию учебных пособий по общей химии, которые окажут помощь преподавателю химии. Отдельные темы, касающиеся образования химической связи и химических реакций, дважды в год докладывались на конференциях Американского химического общества (с 1999 по 2006 г. более 30 докладов). Полный текст докладов опубликован на нашем сайте: <http://www.ITChem.com>.

Как показало обсуждение этих вопросов на конференциях, наши объяснения, касающиеся химической связи, кинетики и катализа, за эти 6 лет прошли две из трех стадий.

Хорошо известно, что, прежде чем новая концепция займет место старой, она должна пройти три стадии в социальном и научном сознании, до того как она получит всеобщее признание.

Эти стадии следующие:

- 1) Это невозможно!
- 2) М-м-м – Я думаю, что-то в этом есть!
- 3) Признание теории обществом. Такое признание обычно происходит под такими лозунгами, как:

это хорошо известная концепция;

это хорошо забытое прошлое!

Обсуждение докладов на конференциях Американского химического общества, рецензии на книгу и отзывы на нашем сайте показали, что наши интерпретации этих химических явлений понятны широкому кругу читателей. В качестве примера приводим одно из сообщений от читателя, полученных по электронной почте:

«Я занимаюсь научно-исследовательскими работами в области гражданского строительства и закончил изучение химии, когда мне было 18 лет. В то время [1950] катализ был чем-то вроде черной магии. Однако недавно мне пришлось разбираться в таком явлении, как катализ. Итак, испробовав несколько различных фраз в Google в

надежде найти 101-е объяснение, я случайно натолкнулся на «механизм катализа», который оказался на вашем сайте. Примите мои поздравления с самым интересным и четким изложением. Даже с моим средним уровнем бакалавра в химии (включая несколько последующих шагов) у меня не было трудностей с пониманием и восприятием, поскольку все очень логично.

Удачи в ваших будущих начинаниях. Франк Гимер».

В заключение мы бы хотели поблагодарить профессоров Дж. Н. Спенсера и Р. Дж. Гиллеспи за их статьи, которые стимулировали нашу работу в области химического образования, и, самое главное, их усилия определили направление дальнейших действий, включая содержание нового учебника по химии «Общая химия».

Мы благодарны всем авторам, принявшим участие в тридцатилетней дискуссии, особенно профессору С. Дж. Хавксу, который составил перечень предложений по изменениям для вводного курса химии и написал ряд статей, посвященных соответствующим вопросам.

Мы также благодарим членов Рабочей группы за их вклад.

ОБЩАЯ ХИМИЯ. XXI век

УРОВЕНЬ I

1. ЦЕЛЬ ХИМИИ КАК НАУКИ

В ходе своего развития *химия*, как и любая другая наука, претерпела несколько этапов. Каждый этап неизбежно приводил к более глубокому пониманию явлений, которые изучает химия. Химия изучает строение веществ, их свойства и превращения. Действительно, химики всегда интересовались, из каких видов частиц состоят вещества, какие свойства этих частиц определяют свойства различных веществ, окружающих нас, какие из них определяют те преобразования химических веществ, которые мы наблюдаем в природе и в экспериментах.

Все, что окружает нас, состоит из веществ, а свойства веществ различны. Например, предметы, сделанные из материалов под названием *дерево* или *хлопок*, могут гореть, в то время как предметы, изготовленные из *металла*, в обычных условиях не могут.

Вещества различаются по агрегатному состоянию, по цвету, твердости, электропроводности и т. д. Кроме того, они могут принимать участие в процессах химических превращений, в результате которых мы получаем новые вещества. Например, бензин (жидкость) при сгорании в двигателе превращается в углекислый газ (CO_2) и воду (H_2O). Метан (газ), используемый в газовых плитах для приготовления пищи, в результате ряда химических преобразований на крупных химических предприятиях превращается в различные пластмассы.

Химия отвечает на такие вопросы: *почему вещества отличаются друг от друга? как построены вещества? как происходит преобразование веществ?*

Общая химия изучает основные принципы, необходимые для понимания органической, неорганической, физической и биологической химии, а также для понимания науки в целом.

Общая химия относится к числу тех дисциплин, без которых образованные люди обойтись не могут. Человек без базовых знаний химии не способен понять информацию на этикетках, сопровождающих продукты питания. Он не сможет принять участие в разговорах, которые

происходят в современном обществе и касаются таких важных вопросов, как химическое оружие, наркотики, курение, алкоголизм и т. д. Такой человек не может разобраться в различных марках бензина на заправочных станциях, он не понимает, почему холестерин может быть вредным или какие из моющих средств являются опасными и почему, и так далее и тому подобное.

Профессии, непосредственно связанные с химией (синтетики, фармацевты, химики-аналитики), входят в первую десятку самых престижных и хорошо оплачиваемых профессий. Без знания химии нельзя стать врачом, судьей, адвокатом или бизнесменом. Кроме того, обвинители и защитники обращаются почти ко всем гражданам США с просьбой послужить время от времени своей стране в качестве присяжного заседателя, где он/она должны понимать различные доказательства, предлагаемые прокурором или адвокатом. Это действительно так – многие доказательства основаны на знании химических анализов.

Что это значит – *знать химию*? Это означает понимать *физический смысл химических явлений*. Физический смысл включает в себя объяснения химических явлений, вытекающих из знания физики и математики, полученного нами уже в школе. Таким образом, в целях облегчения усвоения при изучении химии студенту следует повторить некоторые разделы физики и математики.

При изучении общей химии студенты узнают о строении мельчайшей частицы вещества – атома. Они узнают о различных свойствах атомов, они определяют вещества, из которых состоят окружающие нас вещи, они узнают, как происходят химические и физические преобразования веществ, как строение веществ определяет их физические и химические свойства.

2. ГЛУБИНА ЗНАНИЙ

Старший из авторов этой книги, переехавший в Америку из России в 1991 г., привык ходить на прогулки со своей девятилетней внучкой. Девочка рассказывала дедушке о новых друзьях и изучении

английского языка, а дедушка, в свою очередь, делился знаниями в области естественных наук. Как-то он рассказал ей о *строении атома*.

Прошло шесть лет. Однажды внучка вернулась из школы очень расстроенной. Она сказала, что учитель спросил класс: «*Кто знает, что такое атом?*?» К ее изумлению, почти все дети подняли руку. Она поступила так же, поскольку ей представилась возможность похвастаться своими знаниями по химии. Она думала, что будет единственной, кто сможет правильно ответить на этот вопрос. У кого еще есть такой замечательный дедушка-химик?

Чтобы успокоить девочку, дедушка объяснил, что фраза «*я знаю, что такое атом*» нелогична. С одной стороны, она не означает ничего, с другой стороны, она может означать знания различной глубины. Теперь обсудим, что же мы подразумеваем под *глубиной знания*?

Давайте ответим на этот вопрос на примере *атома* и *молекулы*. Этот вопрос может заставить поднять руку многих студентов:

- 1) тех, кто знает, что атомы – это крошечные частицы;
- 2) тех, кто знает, из какого рода частиц состоят атомы;
- 3) тех, кто знает, как атомы образуются;
- 4) тех, кто знает, как атомы образуют молекулы;
- 5) тех, кто знает, какие силы объединяют атомы в молекулы;
- 6) тех, кто знает, как подсчитать энергию связи;
- 7) тех, кто знает, как свойства атомов определяют свойства молекул;
- 8) тех, кто знает, какие физические законы относятся к строению атомов и молекул.

Как мы видим, знание об атоме различается по глубине.

В действительности, объясняя такие химические явления, как атом, молекула, химическая связь, строение химических веществ, химические реакции, физические и химические свойства веществ и т. д., мы углубим наши знания в области химии. Иными словами, мы ответим на вопрос: *почему простое описание строения атома и молекулы предшествует разделу книги, посвященному историческому обзору, в котором приведены различные эксперименты и теоретические доказательства, демонстрирующие, как было установлено строение атома и молекулы?*

3. АТОМНАЯ СТРУКТУРА

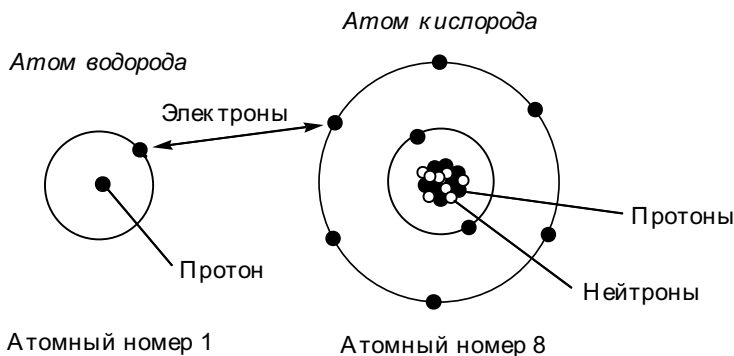
Имея в виду, что весь мир и мы сами состоим из веществ, здесь представлены основные вопросы, на которые отвечает общая химия.

1. Что является мельчайшей частицей вещества?
2. Какие силы необходимы для того, чтобы удерживать эти частицы вместе?
3. Как эти связи между частицами нарушаются в ходе химических превращений?
4. Чем определяется сходство и различие веществ, которые нас окружают?

Известный ученый Ричард Фейнман, получивший Нобелевскую премию в области физики, однажды обратился к аудитории: «Представьте себе, что вам надо оставить потомкам одно короткое предложение, выражающее наиболее важные достижения науки. Что это будет?» И, не дождавшись ответа, продолжил: «Можно выразить это одной фразой: материя состоит из атомов» (*Humphrey Colin J. Nature. Sept. 1999. V. 401. P. 21*).

Известно, что все вещества вокруг нас (железо, камень, соль, хлеб, жидкости и т. д. и т. п.) созданы из молекул – мельчайших частиц, состоящих из атомов. Атом, в свою очередь, состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются отрицательно заряженные электроны. Ядро состоит из нуклонов (протонов и нейтронов). Протоны и нейтроны состоят из кварков. Протоны заряжены положительно, их заряды (по абсолютной величине) равны зарядам электронов. Нейтроны не несут электрического заряда.

Рассмотрим структуру вещества на примере воды. В 18 граммах воды содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Молекула воды состоит из одного атома кислорода (О) и двух атомов водорода (Н), т. е. H_2O . Атом кислорода (О) состоит из ядра и 8 электронов. Атом водорода (Н) состоит из ядра и одного электрона.



Для того чтобы разрушить воду до отдельных, слабо взаимодействующих молекул, мы должны нагреть воду до температуры 100 °С. Для дальнейшего разрушения молекул до атомов мы должны нагреть полученный водяной пар до температуры приблизительно 5000 °С.

Чтобы оторвать электроны от ядра атома кислорода, требуется поднять температуру выше 10000 °С.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными, предел разрушения частиц до более мелких составляющих зависит от температуры (энергии), которую мы используем для этой цели.

Теперь рассмотрим строение атома.

Заряд ядра равен сумме зарядов протонов ядра. Положительный заряд протона равен отрицательному заряду электрона (по абсолютной величине). Количество электронов, вращающихся вокруг ядра, равно количеству протонов. Поэтому суммарный заряд атома равен нулю.

Основные силы, действующие внутри атома, это *электростатические* силы.

Электроны, несущие идентичный отрицательный заряд, отталкиваются друг от друга. Они остаются в атоме благодаря силе притяжения к ядру, которое заряжено положительно. Электроны вращаются вокруг ядра с огромной скоростью, поэтому они не «падают» на ядро. В процессе вращения электронов вокруг атомного ядра появляется сила, подобная той, которая развивается, когда мы вращаем пружину с металлическим шариком на ее конце. Такая сила называется *центробежной*. Поскольку центробежные силы

действуют в направлении, обратном электростатическим силам, это позволяет удерживать электроны на определенном расстоянии от ядра.

Вещества, состоящие из идентичных атомов (одинаковый заряд ядра, а соответственно, и одинаковое количество протонов и электронов), называют элементами. В настоящее время известно о существовании 109 элементов. Все элементы систематизированы в таблицу, копия которой обычно висит на стене кабинета химии. Каждая ячейка этой таблицы содержит символ элемента (сокращение от латинского названия элемента), его название, номер и значение атомной массы.

Выше мы уже применили некоторые из символов и названий элементов, когда описывали формулу воды (H_2O), кислорода (O), водорода (H).

Номер элемента совпадает с количеством протонов, которое содержит атомное ядро данного элемента. Каждый столбец таблицы называется группой и нумеруется римскими цифрами, а каждая строка называется периодом и нумеруется арабскими цифрами. Элементы одной и той же группы обладают сходными физическими и химическими характеристиками. Элементы I основной группы: литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs), франций (Fr) называют щелочными металлами. Это легкие, мягкие металлы с низкими температурами кипения и плавления, они обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Эти элементы легко вступают в химические реакции.

Элементы VII основной группы (галогены): фтор (F), хлор (Cl), бром (Br) и йод (I) – также обладают высокой реакционной способностью, но, в отличие от элементов I группы, это неметаллы. Они обладают низкой теплопроводностью и не проводят электричество.

Элементы VIII основной группы включают благородные газы: гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn). В отличие от других элементов, они не образуют стабильных молекул типа He_2 и, как правило, химически инертны.

Все атомы при избытке энергии способны терять свои электроны и превращаться в положительно заряженные ионы. Энергия,

необходимая для отрыва электрона, известна как *энергия ионизации*. Для отрыва первого электрона требуется энергия, называемая первой энергией ионизации. Чем больше энергии требуется для отрыва электрона, тем стабильнее данная система. В дальнейшем под энергией ионизации (ЭИ) будет подразумеваться первая энергия ионизации.

Большинство нейтральных атомов способны спонтанно присоединять электрон, при этом происходит высвобождение энергии. Такая особенность атома называется *сродством атома к электрону*. Энергию, которая высвобождается в ходе этого процесса, называют *энергией сродства* (аффинитета) атома к электрону. Основным препятствием для электронов, которые стремятся попасть в оболочку этих атомов, является сила отталкивания электронов, уже находящихся внутри атома.

СТРУКТУРА АТОМА ВОДОРОДА

Рассмотрим атомную структуру на примере атома водорода. Этот атом состоит из ядра и только одного электрона. Суммарный заряд атома равен нулю.

Масса электрона в 1840 раз меньше, чем масса ядра. Поэтому атомная масса практически полностью определяется массой ядра, вокруг которого непрерывно вращаются электроны со скоростью $3 \cdot 10^8$ см/с на расстоянии $0.53 \cdot 10^{-10}$ м.

Электроны притягиваются к ядру электростатическими силами. Сила притяжения электрона к ядру (сила связи F) пропорциональна заряду ядра (Z) и электрона (e) и обратно пропорциональна квадрату расстояния (R) между ними:

$$F = Z \cdot e/R^2. \quad (3.1)$$

Из этого следует, что чем меньше расстояние между электроном и ядром и больше заряд ядра, тем больше сила притяжения электрона к ядру. Т. е. требуется больше энергии для отрыва электрона от ядра. Чем больше энергии требуется для разрыва этой связи, тем более стабильна система. Следовательно, если разрушение связи (отделение электрона от ядра) в одной системе требует больше энергии, чем в другой, то первая система более стабильна.

Энергия, требуемая для разрыва одного грамма атомов водорода, была определена экспериментально. Она равна 13.6 эВ (электрон-вольт). Также экспериментально была определена энергия, необходимая для отрыва электрона от ядра в атоме, состоящем из одного электрона и ядра, заряд которого в два раза больше заряда ядра атома водорода. В этом случае необходимо затратить в четыре раза больше энергии (54.4 эВ). Таким образом, атом с зарядом ядра в два раза большим оказывается в четыре раза более стабильным.

Как известно из электростатики, энергия (T), необходимая для разрыва связи между противоположенными зарядами (Z и e), находящимися друг от друга на расстоянии R , определяется уравнением:

$$T = Z \cdot e/R, \quad (3.2)$$

т. е. энергия, необходимая для разрыва связей, пропорциональна величине зарядов и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

Такая корреляция вполне понятна: чем больше заряды, тем сильнее их притяжение друг к другу, следовательно, больше энергии требуется для разрыва связи между ними. И чем меньше расстояние между ними, тем больше энергии придется затратить на разрушение связи. Благодаря этому становится понятным, почему атомная система, где заряд ядра в два раза больше, чем заряд ядра в атоме водорода, более стабильна и требует больше энергии для отрыва электрона.

Однако следующий вопрос требует дополнительного разъяснения.

Почему при увеличении заряда ядра в два раза количество энергии, необходимое для разрыва связи между ядром и электроном, увеличивается в четыре раза, что равно квадрату значения удвоенного заряда ядра ($54.4/13.6 = 4$)?

Это особенно необъяснимо, если мы вернемся к равенству (3.2), в соответствии с которым увеличение одного из зарядов в два раза приводит к увеличению требуемой для разрыва энергии тоже в два раза, а не к возведению ее в квадрат.

Это расхождение объясняется следующим образом.

В системе, где заряды Z и e находятся в состоянии покоя относительно друг друга, энергия T действительно пропорциональна Z . Соответственно, при увеличении заряда ядра энергия T увеличивается

прямо пропорционально. Но в отличие от такой системы, в атоме, где электрон с зарядом e вращается вокруг ядра с зарядом Z , и заряд Z увеличивается, радиус вращения R пропорционально уменьшается. Это происходит потому, что электрон притягивается к ядру с большей силой.

Рассмотрим теперь, как ЭИ меняется в зависимости от заряда ядра для первых 20 элементов таблицы (рис. 3.1).

В соответствии с экспериментальными данными, когда заряд ядра меняется одновременно с увеличением количества электронов во внешнем электронном слое атома, ЭИ по периоду таблицы увеличивается в пяти случаях и снижается в двух.

Так, например, ЭИ лития (Li), заряд ядра которого составляет 3 протонных единицы, равна 5.4 эВ. ЭИ бериллия (Be), заряд ядра которого равен 4 протонным единицам и во внешнем электронном слое которого имеется 2 электрона, равна 9.3 эВ. Таким образом, когда заряд ядра атома Li увеличивается на одну протонную единицу, и при этом одновременно увеличивается количество электронов на единицу, ЭИ увеличивается на 3.9 эВ (т. е. $9.3 - 5.4 = 3.9$) и мы переходим от Li к Be.

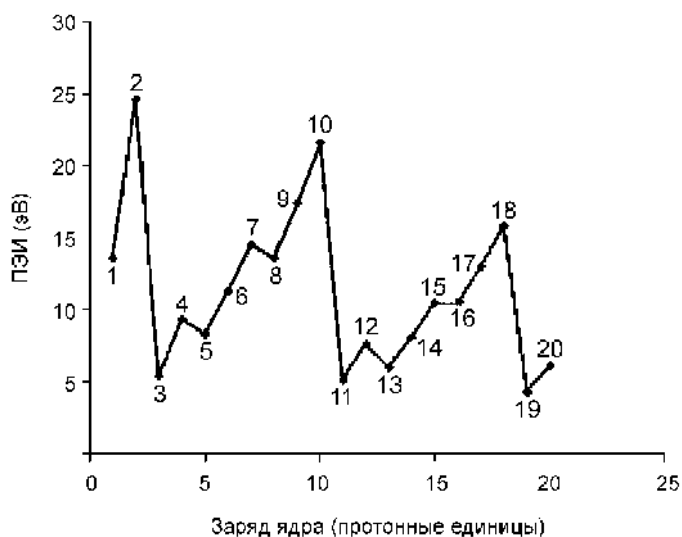


Рис. 3.1. Зависимость ПЭИ от заряда ядра для первых 20 элементов

В отличие от перехода от лития (Li) к бериллию (Be), переход от бериллия (Be) к бору (B) показывает, что ЭИ снижается. ЭИ бериллия 9.3 эВ; заряд ядра атома В составляет 5 протонных единиц при 5 электронах, ЭИ при этом равна 8.3 эВ, т. е. на 1 эВ меньше ($9.3 - 8.3 = 1$).

При переходе от бора (B) к углероду (C), от углерода (C) к азоту (N), от кислорода (O) к фтору (F) и от фтора (F) к неону (Ne) – ЭИ увеличиваются на 3.1: ($11.4 - 8.3 = 3.1$), ($14.5 - 11.4 = 3.1$); или на 3.8: ($17.4 - 13.6 = 3.8$); или на 5.2: ($21.6 - 17.4 = 4.2$) соответственно.

Таким образом, прослеживается закономерность, подобная той, которая имеет место при переходе от Li к Be.

При переходе от азота (N) к кислороду (O) ЭИ снижается на 0.9 эВ ($14.5 - 13.6 = 0.9$), эта зависимость аналогична той, которая прослеживается при переходе от бериллия (Be) к бору (B). При переходе от неона (Ne) к натрию (Na) ЭИ снижается на 16.46 эВ ($21.6 - 5.14 = 16.46$). При этом заряд ядра также увеличивается на одну протонную единицу и добавляется один электрон.

Благодаря экспериментальным данным мы знаем ЭИ для всех электронов в элементе. На рис. 3.2, а–г представлена логарифмическая зависимость энергии, требуемой для последовательного удаления электронов из атомов Be, B, N, Ca. На этих графиках по оси ординат отложены $\lg$ ЭИ, что позволяет не растягивать данные по вертикали.

Электроны, вращающиеся вокруг ядра атома, распределены по слоям, которые называют также *электронными уровнями* или *оболочками*. Точки графика, расположенные на прямой линии, соответствуют электронам, принадлежащим одному электронному уровню. Электроны одного уровня расположены приблизительно на одинаковом расстоянии от ядра. Поэтому

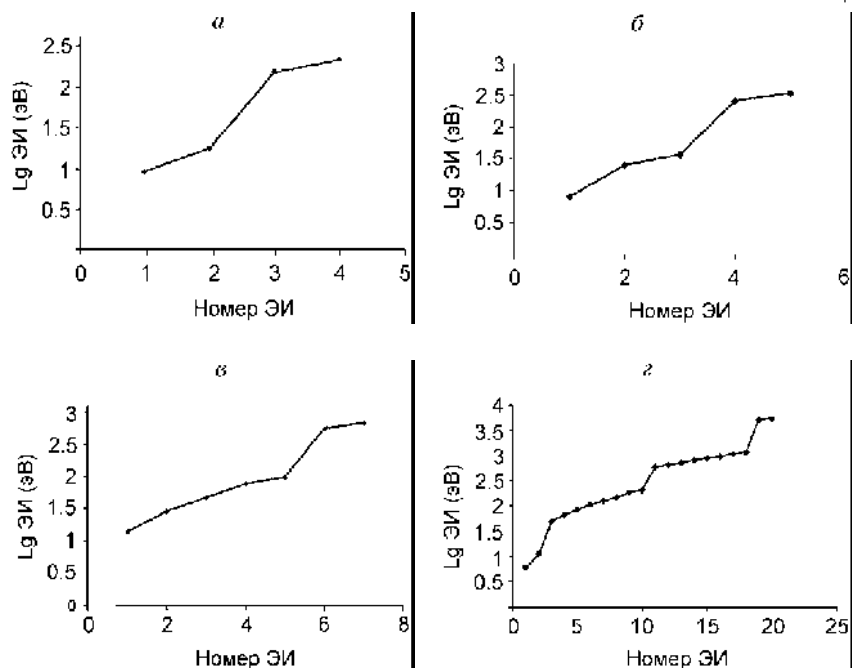


Рис. 3.2. Зависимость энергии ионизации бериллия (а), бора (б), азота (в) и кальция (г) от номера ЭИ

в ходе последующих отрывов электронов в результате ионизации ЭИ для каждого следующего электрона постепенно увеличивается, в то время как силы отталкивания между электронами одного уровня снижаются. Это происходит в соответствии с законами электростатики.

При переходе к следующему уровню разница между ЭИ последующих электронов резко увеличивается. Это заметно по разнице ЭИ у элементов, которые были упомянуты ранее. Различие в ЭИ между предыдущим и последующим элементами, стоящими в одном периоде, составляет менее 4 эВ. При формировании новой оболочки эта разница увеличивается до 16.46 эВ, что видно при сопоставлении ЭИ последнего элемента второго периода неона (Ne) и первого элемента третьего периода натрия (Na). В соответствии с данными по ЭИ, атомы Li, Be, B, C, N, O, F, Ne и Na содержат на внешней оболочке 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 1 электрон соответственно.

Изучение ЭИ (энергии, необходимой для отрыва электрона от атома) различных элементов позволяет понять, как распределены электроны по электронным уровням в атоме. На первом ближайшем к ядру уровне существует только два электрона и по 8 электронов на каждой из следующих оболочек.

В соответствии с экспериментами, количество электронов на наиболее отдаленной от ядра оболочке изменяется по периоду одновременно с увеличением заряда ядра атома. Для элементов, несущих менее 20 электронов, максимальное количество электронов на внешнем уровне равно 8. Значит, количество электронов на внешней оболочке при увеличении заряда ядра изменяется от 1 до 8 по периоду (см. рис. 3.1).

Многоуровневая структура электронного облака, окружающего ядро, и изменения количества электронов в наружной оболочке на протяжении периода объясняются тем, что в ходе постепенного увеличения количества электронов (когда оболочка переполняется) силы отталкивания между электронами начинают превышать силы притяжения электронов к ядру, и тогда удержание электронов на внешней оболочке требует дополнительной энергии.

4. МОЛЕКУЛЫ

Мы знаем, что молекулы состоят из атомов. Чтобы разделить молекулу на атомы, надо затратить энергию (т. е. надо нагреть молекулу до температуры 2000–5000 °C), поэтому говорят, что атомы *связаны* в молекулы. Связи, при помощи которых атомы соединяются друг с другом для образования молекулы, называются *химическими связями*.

Поскольку атомы состоят из отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных ядер, то естественно предположить, что химическое связывание произошло за счет притяжения отрицательно заряженных электронов одного атома к положительно заряженным ядрам другого атома.

Следующий вопрос поможет понять процесс химической связи. *Сколько электронов принимают участие в образовании химической связи?* В случае с молекулой водорода достаточно 2 электронов, так как каждый из атомов водорода, связанных в молекулу H_2 , имеет только один электрон.

Все остальные атомы (кроме атомов водорода) содержат более одного электрона.

Мы считаем, что образование молекул происходит за счет притяжения ядра одного атома к электронам другого атома. Но тогда неясно, почему атом гелия (He), имеющий 2 электрона, не образует стабильных молекул типа He_2 .

Исследования состава молекул, в том числе молекул водорода и атомов элементов второго периода: Li, Be, B, C, N, O, F и Ne, показали, что количество атомов водорода, которое может связывать каждый из этих элементов, равняется соответственно 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1, 0. Это означает, что атомы Li и F образуют устойчивые молекулы LiH и HF, в то время как B и N образуют устойчивые молекулы BH_3 и NH_3 . Атом Ne вообще не образует устойчивых молекул с водородом.

Как указывалось в предыдущем разделе, количество электронов на внешних оболочках атомов Li, Be, B, C соответственно равно 1, 2, 3 и 4. Таким образом, число атомов водорода, которые могут быть связаны с данными атомами, равно числу электронов на внешних оболочках этих атомов.

В случае образования молекул типа H_2 и Cl_2 оба атома, принимающие участие в процессе образования связи, эквивалентны. В образовании связи принимают участие два электрона – по одному от каждого из связываемых атомов.

На основании этих данных можно сделать два вывода.

1) В процессе образования связи принимают участие только электроны внешней оболочки данных атомов.

2) Для образования связей в атоме водорода используется только один электрон данного атома, чтобы образовать одну связь.

В соответствии со вторым выводом, число атомов водорода, которое может присоединить один атом (в случае с Li, Be, B, и C), равно числу электронов на внешней оболочке этих атомов.

С другой стороны, атомы азота (N), кислорода (O) и фтора (F) присоединяют 3, 2 и 1 атом водорода соответственно, в то время как атом неона (Ne) вообще не присоединяется к атому водорода.

Из данных о строении электронных оболочек мы знаем, что число электронов на внешней электронной оболочке элементов второго периода (в том числе N, O, F и Ne) не может превышать 8.

ПЭИ, о которых говорилось выше, свидетельствуют о том, что после того как количество электронов увеличится до 8, атомы элементов второго периода начинают формировать новую внешнюю оболочку.

Сравнение этих данных с данными относительно количества атомов водорода (только с одним электроном), которые могут присоединяться к атомам N, O, F, позволяет сделать следующие выводы.

1) При формировании связи типа N–H, O–H, F–H (здесь тире (–) указывает на химическую связь) электрон атома водорода переходит на внешнюю оболочку связываемого атома.

2) Количество атомов водорода, которые может присоединить атом второго периода, ограничивается максимальным количеством электронов, которые может содержать внешняя оболочка этих атомов. Согласно данным по ПЭИ, это количество равно 8.

В соответствии с этими выводами Ne, который уже имеет 8 электронов на внешней оболочке, не может образовывать устойчивые молекулы типа NeH. И действительно, в реальности таких молекул не существует.

Таким образом, экспериментальные данные по ПЭИ позволяют сравнить их с химическим составом устойчивых молекул, и мы можем сделать следующие выводы.

1) Лишь электроны, расположенные на внешней электронной оболочке *связываемых атомов*, принимают участие в образовании химических связей.

2) Только один электрон внешней оболочки имеет возможность образовать одну связь.

3) Два электрона – по одному от каждого атома – принимают участие в образовании химической связи между двумя атомами. Эти два электрона являются *связывающими электронами*.

4) После образования связи оба связывающих электрона оказываются на внешних оболочках *связываемых атомов*. Поэтому в ходе образования связи количество электронов на внешней оболочке связываемых атомов увеличивается на один.

5) Количество связей, которые может образовать атом, ограничивается снизу количеством электронов на внешней оболочке данного атома. Для атомов элементов второго и третьего периодов это ограничение относится к атомам, имеющим менее 5 электронов на внешней оболочке, т. е. к атомам Li, Na, Be, Mg, B, Al, C и Si.

6) Количество связей, которые может образовать атом элементов второго и третьего периодов, ограничивается сверху количеством электронов, находящихся на внешних оболочках этих атомов. Согласно данным ПЭИ, максимальное количество электронов, которые могут находиться на внешних оболочках атомов элементов второго и третьего периодов, равно 8. Это ограничение относится к атомам, имеющим 4 электрона на внешней оболочке, т. е. к атомам N, P; O, S; F, Cl; Ne, Ar.

Данные по ЭИ, ПЭИ и составу стабильных молекул (их настоящие значения и результаты сравнения) в случае свободных атомов и атомов, связанных в молекулы, позволило нам понять, как атомы связываются в молекулы.

Теперь давайте рассмотрим несколько примеров, чтобы понять, как мы можем использовать наши правила для определения количества ковалентных связей, которые может образовать атом, если мы знаем количество электронов на внешней оболочке данного атома и заряд его ядра.

Заряд ядра и количество электронов на внешней оболочке определяются экспериментальным путем и отражены в периодической таблице, в которой порядковый номер элемента совпадает со значением заряда его ядра, а номер группы показывает количество электронов на внешних оболочках атомов.

Например, давайте подсчитаем количество ковалентных связей, которые могут образовать Na, Al, P и Cl. Na и Al имеют соответственно 1 и 3 электрона на внешней оболочке, и, в соответствии с нашим первым правилом (для образования ковалентной связи используется один электрон на внешней оболочке), они могут образовать: Na – 1 и Al – 3 ковалентные

связи. После образования связей количество электронов на внешних оболочках Na и Al равно соответственно 2 и 6, т. е. менее максимального количества (8) для этих атомов.

P и Cl имеют соответственно 5 и 7 электронов на внешней оболочке и, согласно второй из вышеназванных закономерностей, они могли бы образовать 5 и 7 ковалентных связей.

В соответствии с четвертой закономерностью при образовании ковалентной связи число электронов на внешней оболочке этих атомов увеличивается на 1. Согласно шестой закономерности, при образовании ковалентной связи число электронов на внешней оболочке связываемых атомов не может быть более 8. Т. е. P может образовать только 3 связи ($8 - 5 = 3$), в то время как Cl – только одну ($8 - 7 = 1$).

Описанные закономерности образования ковалентных связей позволяют нам предсказать теоретически молекулярное строение веществ на основе элементарного анализа.

Пример: мы обнаружили, что некое вещество состоит из атомов Na и Cl. Зная закономерности образования ковалентных связей, мы можем сказать, что Na может образовать только одну ковалентную связь. Таким образом, мы можем предположить, что каждый атом Na связан с атомом Cl посредством ковалентной связи в этом веществе и что это вещество состоит из молекул NaCl. Формула строения для этой молекулы: Na—Cl. Здесь тире (—) означает ковалентную связь. Электронную формулу этой молекулы можно показать следующим образом:

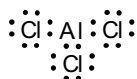


В соответствии с электронной формулой на внешней оболочке атома Na в NaCl имеется 2 электрона, а на внешней оболочке атома Cl находится 8 электронов.

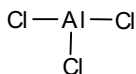
В данной формуле электроны (точки) между атомами Na и Cl являются связывающими. Поскольку ПЭИ у Cl равна 13 эВ, а у Na она равна 5.14 эВ, связывающая пара электронов находится гораздо ближе к атому Cl, чем к атому Na.

Давайте рассмотрим другой случай. На основании анализа мы обнаружили, что некое вещество состоит из атомов Al и атомов Cl. У

Al имеется 3 электрона на внешней оболочке; следовательно, он может образовать 3 ковалентные связи, в то время как Cl, как и в предыдущем случае, может образовать только одну связь. Это соединение представляют химической формулой AlCl_3 . Его электронная формула показана ниже:



а структурную формулу можно проиллюстрировать следующим образом:



Электронная формула показывает, что у AlCl_3 на внешней оболочке атомов Cl имеется 8 электронов, в то время как на внешней оболочке атома Al их 6.

На основании сравнения данных по ПЭИ с данными о строении стабильных молекул мы обнаружили, что во время образования связи оба связывающих электрона (по одному от каждого атома) поступают на внешние оболочки связываемых атомов. Этот вывод позволяет нам представить, как в действительности выглядит двухатомная молекула. Например, самая простая двухатомная молекула — это молекула водорода.

Атомы водорода все абсолютно одинаковы, т. е. связывающие пары электронов находятся не только на внешних оболочках обоих связываемых атомов, но также и на одинаковом расстоянии между ядрами. Таким образом, для электронов имеется только одно определенное место — между ядрами на равном расстоянии от них.

До образования связи (т. е. в свободных атомах) электроны вращаются вокруг своих ядер, а после объединения ядер электроны продолжают вращаться, но при этом, как указывалось выше, во время их вращения оба электрона находятся на одинаковом расстоянии от ядер водорода, связываемых ими.

При формировании связи связывающие электроны переходят на внешние оболочки обоих связываемых атомов.

Этот вывод позволяет нам ввести схему химической связи. По этой схеме, допустим, в случае с молекулой водорода, связывающая пара электронов вращается в плоскости, перпендикулярной оси, связывающей ядра атомов водорода. Центр вращения электронов находится на одинаковом расстоянии от связываемых ядер. Только в этом случае электроны могут одновременно перейти на внешние электронные оболочки обоих связываемых атомов.

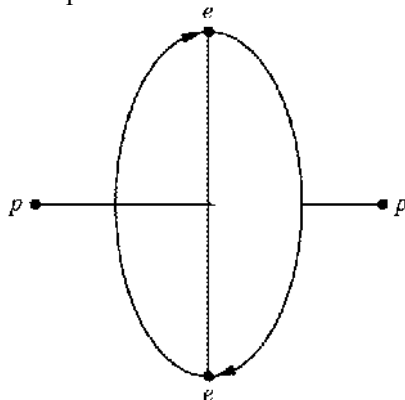


Рис. 4.1. Модель молекулы водорода

Итак, структуру молекулы водорода можно проиллюстрировать рис. 4.1.

Молекула водорода состоит из двух ядер атома водорода (p), расположенных на расстоянии около $0.7 \text{ \AA}$ друг от друга. Два электрона в молекуле водорода вращаются по круговой орбите в

плоскости, перпендикулярной к оси, соединяющей ядра. Эта электронная пара сближает ядра за счет электростатических сил и сил притяжения ядер к двум электронам, вращающимся между ними.

Центр орбиты, по которой вращаются электроны в молекуле водорода, находится на середине оси, связывающей ядра водорода. Т. е. электроны расположены на одинаковом расстоянии от ядер, связываемых электронами.

Когда атомы одинакового вида связаны химически (как атомы в молекулах Na-Na , F-F , Cl-Cl и т. д.), связывающие электроны, как и у молекулы водорода, находятся на одинаковом расстоянии от ядер связываемых атомов.

Когда химически связаны разные атомы (например, Na-Cl и т. д.), центр круговой орбиты связывающих электронов находится ближе к ядру атома Cl , т. е. связывающие электроны смещаются к тому атому, который легче притягивает электроны, — к атому с более высоким значением ПЭИ.

Связывающие электроны находятся примерно на том же расстоянии от ядер, связываемых ими, что и несвязывающие электроны. Т. е., когда связывающие электроны образуют химические связи, они переходят на внешние оболочки связываемых атомов.

Электроны внутренней оболочки часто называют внутренними электронами (см. рис. 4.2).

Точки на окружностях – это электроны. Окружности меньшего размера – это остов атома. Помимо ядра остов атома включает все внутренние электронные оболочки, т. е. все электроны внутренних слоев вокруг ядра. Таким образом, у атома Cl этот остов состоит из ядра с 17 протонами и 10 электронами (2 электрона в слое, ближайшем к ядру, и 8 электронов в следующем слое).

Эти внутренние электроны, как и ядро атома, не принимают участия в химических превращениях, поэтому для удобства на рисунке они показаны вместе с ядром. Таким образом, остов Cl несет на себе избыточный положительный заряд, равный $17 - 10 = 7$ протонных единиц. Компенсируют этот положительный заряд семь электронов, расположенных на внешней оболочке. Они называются *валентными электронами*, так как только эти электроны в атоме принимают участие в образовании химической связи и химических преобразованиях.

При образовании молекулы Cl_2 оба атома Cl принимают участие в формировании связи и увеличивают количество электронов на своих внешних оболочках на 1; т. е. обе внешние оболочки содержат 8 электронов. При образовании молекулы NaCl атом Na содержит 2 электрона на внешней оболочке (1 собственный и 1 приобретенный), в то время как атом Cl имеет 8 электронов.

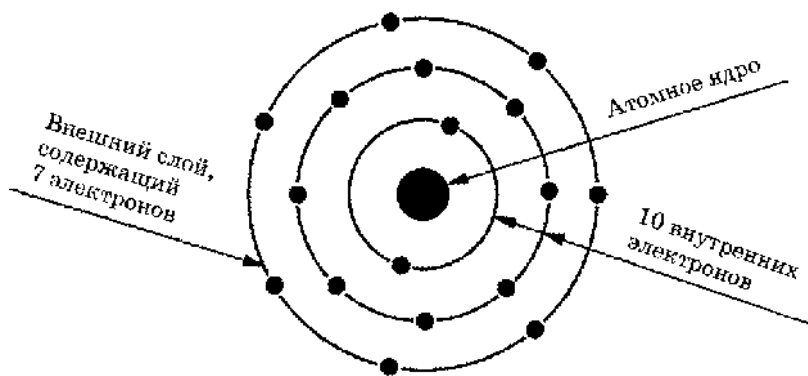


Рис. 4.2. Вращение электронов вокруг ядра атома

Описываемый способ связывания атомов известен как *ковалентное связывание*. Связь, образовавшаяся между такими атомами, называется *ковалентной*.

Связь, образованная при сближении одинаковых атомов, называется *гомоядерной ковалентной связью*; если атомы разные, эта связь называется *гетероядерной ковалентной связью* (греческие префиксы «гомо» и «гетеро» соответственно означают *одинаковые* и *разные*).

Когда первые энергии ионизации (ПЭИ) атомов сильно различаются (как в случае образования связи между атомами Na и Cl), то образовавшаяся связь в молекуле NaCl известна как *полярная связь*.

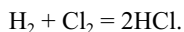
Атомы, имеющие более одного электрона на внешней оболочке, могут образовывать не одну, а несколько ковалентных связей между собой. Такие связи называются *кратными связями*. Примерами таких связей служат связи молекул азота ($\text{N}\equiv\text{N}$) и кислорода ($\text{O}=\text{O}$).

ОБЩАЯ ХИМИЯ. XXI век

УРОВЕНЬ II

5. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В результате изучения различных химических реакций было установлено, что в ходе таких реакций существующие химические связи разрушаются и образуются новые связи. Так, например, в реакции взаимодействия водорода (H_2) и хлора (Cl_2) мы получим хлороводород. Химическое уравнение этой реакции можно представить следующим образом:



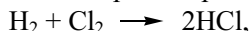
Во время этой реакции старые связи между атомами водорода в молекуле водорода (H_2) и между атомами хлора в молекуле хлора (Cl_2) разрываются, и образуются новые связи между атомами водорода и хлора в молекуле хлороводорода (HCl).

Первоначально предполагалось, что начальные молекулы водорода (H_2) и молекулы хлора (Cl_2) сталкиваются друг с другом, что приводит к разрушению старых связей и образованию свободных атомов водорода и хлора, которые объединяются в молекулы хлороводорода. Т. е. предполагалось, что во время реакции старые связи разрушаются.

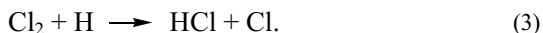
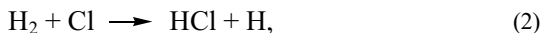
Однако это объяснение противоречит результатам экспериментов. Согласно экспериментальным данным, для того чтобы разрушить связь между атомами хлора в молекуле хлора (Cl_2), молекулу хлора необходимо нагреть до температуры свыше $700^\circ C$, в то время как многие реакции с участием хлора протекают при температуре $100-200^\circ C$ и даже при обычной комнатной температуре.

Многочисленные исследования смесей, взятых из реакторов, показали, что кроме исходных реагентов и конечного продукта эти смеси содержат атомы (H , Cl), образовавшиеся из исходных молекул в очень малых количествах, и что взаимодействие этих атомов с исходными молекулами протекает с большой скоростью, образуя тем самым конечный продукт и новые атомы.

Таким образом, выяснилось, что взаимодействие молекул водорода и хлора происходит не по ранее предполагаемой схеме:



а по другой схеме:



Этот механизм взаимодействия известен как *цепной механизм*.

Стадия 1 известна как *стадия инициирования*. Активная частица – атом хлора – зарождается на этой стадии. Стадии 2 и 3 – это *развитие цепи*. Однако в данной схеме имеются противоречия.

На стадии 2 атом хлора взаимодействует с молекулой водорода, образуя конечный продукт (HCl) и атом водорода. При взаимодействии атома хлора (Cl) с водородом (H₂) разрыв связи в молекуле водорода происходит при температуре 30 °С, в то время как для разрушения связи в молекуле водорода требуется температура выше 3000 °С.

Аналогично на стадии 3 атом водорода с большой скоростью вступает в реакцию с последующей начальной молекулой хлора (Cl₂), образуя конечный продукт (HCl) и новый свободный атом хлора. Эта реакция протекает очень быстро при комнатной температуре. В ходе этой реакции нарушается связь в молекуле Cl₂. Экспериментальным путем было определено, что для того чтобы разрушить такую связь, необходима температура 700 °С.

Легче понять этот материал помогут ответы на следующие вопросы.

Почему атомы являются активными частицами? Атомы других элементов так же активны с молекулами? Какие другие частицы, помимо атомов, являются активными? Откуда мы получаем нашу информацию о строении атомов и молекул и на чем основана эта информация? Какова физическая природа химического связывания? Какие другие связи, помимо ковалентных, могут формировать молекулы?

Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо знать кинетическую и потенциальную энергию электронов в атомах и, соответственно, скорости и траектории перехода электронов.

Молекулы и атомы невозможно увидеть даже под микроскопом. Никаким способом невозможно измерить кинетическую энергию.

Т. е. с чисто экспериментальной точки зрения доводы относительно количества энергии в электронах и скорости их перехода, а следовательно, и выводы о строении молекул и электронной энергии в этих молекулах на самом деле безосновательны.

Несмотря на все это, ученые смогли определить размер молекулы, ее строение, ее скорость и даже кинетическую энергию электронов, совершающих переходы внутри молекулы.

Как именно ученые обнаружили такие, казалось бы, невозможные явления, мы будем изучать позже, когда вы расширите свои знания по мере изучения последующего материала.

5.1. СТРОЕНИЕ АТОМА

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ

Как следует из хронологической истории научного процесса, именно ученые-химики (Антуан Лавуазье, Джон Дальтон, Станислао Канницаро) пришли к выводу, что химические соединения состоят из определенного числа различных атомов. Об этом подробно написано во многих учебниках, включая занимательную книгу «Основные законы химии» Ричарда Е. Дикерсона, Гарри Б. Грея и Гилберта П. Хейта младшего.

А. Лавуазье заложил фундамент новейшей химии, доказав, что масса действительно является фундаментальным свойством, сохраняющимся при химических реакциях.

Дж. Дальтон превратил философское понятие об атомах в реальность.

С. Канницаро предложил метод определения атомной массы на основе гипотезы А. Авогадро.

Решающий вклад в установление структуры атома принадлежит физикам, прежде всего Дж. Дж. Томсону, Эрнсту Резерфорду и Нильсу Бору.

Так, в 1911 г. Э. Резерфорд обнаружил, что положительный заряд атома сконцентрирован в малом объеме в его центре – ядре.

Теперь давайте посмотрим, как Резерфорд смог исследовать размеры атома и ядра. Ассистенты Резерфорда (Х. Гейгер и У. Марсен) пропускали α -частицы (ядра атома гелия) через тонкую

металлическую фольгу. Более 99 % этих частиц проходили через фольгу без изменения своей прямой траектории, но около 1 % отклонялись в сторону, и незначительная часть (менее 0.1 %) отражалась в обратном направлении. Это свидетельствовало о том, что альфа-частицы, должно быть, сталкивались с чем-то массивным и заряженным положительно.

На основании опытов по прохождению α -частиц через фольгу Резерфорд предложил планетарную модель атома, где атом был представлен как система, аналогичная нашей Солнечной системе: в центре атома ядро, вокруг которого вращаются электроны.

Электроны были заряжены отрицательно, в то время как ядро было заряжено положительно. Общий отрицательный заряд электронов был равен положительному заряду ядра, т. е. атом был электронейтральным.

Чтобы узнать, как определяется энергия электрона в атоме, следует ознакомиться с теоремой вириала. Ее можно сформулировать следующим образом: *когда в системе зарядов имеются только кулоновские силы, кинетическая энергия системы равна половине ее потенциальной энергии.*

Теперь давайте рассмотрим доказательство этой теоремы на простом и интересном примере – на атоме водорода.

На рис. 4.1 – схема атома водорода. Мы знаем, что электроны притягиваются к ядру посредством электростатических сил. Электроны не могут упасть на ядро из-за инерции кругового движения. Такие стабильные системы подчиняются теореме вириала. Вот доказательство этой теоремы для простой системы.

Электроны находятся на определенном расстоянии от ядра потому, что силы, стремящиеся удалить их, равны силам, притягивающим электроны к ядру. Из механики известно, что если мы прикрепим шар к веревке и будем его вращать вокруг оси, то сила F_c вынудит мяч сойти со своей орбиты. Это называется центробежной силой, которая рассчитывается по формуле:

$$F_c = mv^2/R, \quad (5.1)$$

где v – скорость шара на орбите; R – расстояние до центра орбиты; m – масса шара.

Электростатическую силу (F_{el}) можно рассчитать по формуле:

$$F_{el} = Ze/R^2, \quad (5.2)$$

где Z – это положительный заряд ядра; e – отрицательный заряд электрона; R – расстояние между ними.

Поскольку $F_c = F_{el}$, мы получаем:

$$Ze/R^2 = mv^2/R. \quad (5.3)$$

Сокращаем R и получаем:

$$Ze/R = mv^2. \quad (5.4)$$

Из механики мы знаем, что кинетическая энергия, которую мы обозначим как T , определяется уравнением:

$$T = mv^2/2. \quad (5.5)$$

Из электростатики мы знаем, что потенциальную энергию E в системах, где действуют электрические силы, можно рассчитать по формуле:

$$E = q_1 \cdot q_2/R, \quad (5.6)$$

где q_1 и q_2 – это заряды частиц (в нашем случае $q_1 = Z$; $q_2 = e$); R – расстояние между ними.

Итак, мы получаем:

$$E = 2T, \quad (5.7)$$

или, другими словами, при равновесии в таких системах, где действуют электростатические и механические силы, кинетическая энергия этой системы равна половине ее потенциальной энергии. Энергия атома E_a равна сумме кинетической (T) и потенциальной (E) энергий:

$$E_a = -E + T. \quad (5.8)$$

Таким образом, для того чтобы оторвать электрон от атома, этот электрон должен получить энергию (E_{ion}), равную E_a :

$$E_{ion} = E_a. \quad (5.9)$$

Теорема вириала позволяет определить расстояние между электроном и ядром. Для атомов с одним электроном это расстояние можно рассчитать, приняв во внимание, что *кинетическая энергия*

электрона равна половине его потенциальной энергии, поэтому достаточно измерить потенциальную энергию электрона.

Как уже говорилось, минимальная энергия, необходимая для того, чтобы оторвать первый электрон от атома, называется *первой энергией ионизации (ПЭИ)*.

Из теоремы вириала следует, что потенциальная энергия электрона E равна двойному значению энергии ионизации (ЭИ).

Для водорода $E = 2ЭИ = 2620$ кДж/моль, или для одного атома E_a равна

$$2620/6.02 \cdot 10^{23} = 4.35 \cdot 10^{-21} \text{ кДж/атом,}$$

где $6.02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.

Подставляем значения в формулу для потенциала заряженной сферы:

$$E_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q^2}{R}$$

Далее имеем:

$$4.35 \cdot 10^{-21} = (1.6 \cdot 10^{-19})^2 (9.48 \cdot 10^4)^2 / R,$$

где $9.48 \cdot 10^4$ – переводной множитель; R – радиус атома; $1.6 \cdot 10^{-10}$ – заряд электрона.

Итак, получаем:

$$R = (1.6 \cdot 10^{-19})^2 (9.48 \cdot 10^4)^2 / (4.35 \cdot 10^{-21} \cdot 10^3) = 5.29 \cdot 10^{-11} \text{ м} = \\ = 0.529 \text{ \AA}.$$

Диаметр ядра атома имеет порядок 10^{-5} Å. Чтобы лучше понять разницу между размерами ядра и атома, представьте следующее.

Если бы ядро атома было размером с мячик для гольфа, то размер атома был бы больше, чем самый большой стадион!

Теорема вириала позволяет нам точно подсчитать, как изменяются кинетическая и потенциальная энергии при увеличении заряда.

Обе эти энергии пропорциональны квадрату заряда ядра. Вспомните, что кинетическая энергия атома водорода равна 1317 кДж/моль, а его потенциальная энергия достигает 2634 кДж/моль. Кинетическая энергия водородоподобного атома (имеющего только один электрон) с зарядом в 2 протонных единицы равна

$1317 \cdot 2^2 = 5241$ кДж/моль, в то время как потенциальная энергия составляет $2634 \cdot 2^2 = 10482$ кДж/моль.

Стабильность этой системы определяется количеством энергии, необходимой для его разрушения, т. е. для отрыва электрона от ядра.

Потенциальная энергия вычисляется по уравнению $E = Ze/R$. Чем больше заряд ядра Z и чем меньше расстояние между электроном и ядром, тем больше потенциальная энергия.

Увеличение силы притяжения электрона к ядру (т. е. увеличение стабильности системы) при увеличении заряда ядра и уменьшении расстояния является очевидным без каких-либо объяснений.

Кинетическая энергия электрона (T) рассчитывается посредством уравнения:

$$T = mv^2/2,$$

где v – скорость перехода электрона на орбиту.

Чем выше скорость перехода, тем легче оторвать электрон от ядра. Увеличение кинетической энергии приводит к снижению стабильности системы.

Согласно уравнению (5.4)

$$mv^2/2 = Ze/R,$$

кинетическая энергия в атомных системах пропорциональна заряду ядра и обратно пропорциональна радиусу орбиты электрона. Увеличив заряд ядра и уменьшив радиус, мы увеличиваем потенциальную энергию (которая увеличивает стабильность системы) и кинетическую энергию (увеличение которой снижает эту стабильность).

Повышение стабильности системы (когда заряд увеличивается, а радиус уменьшается) объясняется тем, что, согласно подсчетам и результатам экспериментов, увеличение кинетической энергии в два раза меньше, чем одновременное увеличение потенциальной энергии.

Таким образом, мы можем судить об увеличении стабильности системы по абсолютному значению изменения потенциальной энергии: чем выше это значение, тем более стабильна данная система.

Когда система поглощает энергию, то потенциальная энергия уменьшается, и электрон удаляется от ядра. Когда заряд ядра

увеличивается, абсолютное значение потенциальной энергии также увеличивается, и энергия выделяется. Это выделение энергии аналогично выделению энергии, когда камень падает на землю с большой высоты. В результате этого падения как камень, так и точка контакта на земле нагреваются.

5.2. ГЕЛИОПОДОБНЫЕ АТОМЫ

Гелиоподобные атомы, в отличие от водородоподобных атомов (рис. 5.1), имеют два электрона, вращающихся вокруг ядра.

Поскольку энергия E водородоподобного атома равна кинетической энергии электрона, то энергия гелиоподобного

Рис. 5.1. Структура атома гелия

атома рассчитывается следующим образом:

$$E = 13.6 Z^2,$$

где Z – заряд ядра водородоподобного атома в протонных единицах.

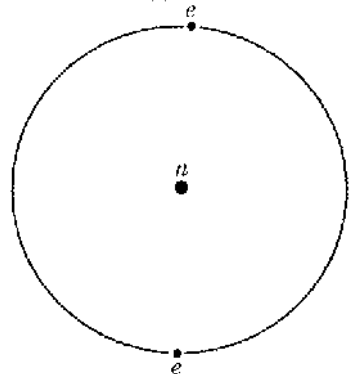
Естественно, что энергия гелиоподобного атома равна кинетической энергии двух электронов, вращающихся вокруг ядра.

Так как электроны находятся на одинаковом расстоянии от ядра, они имеют одинаковую энергию. Т. е., для того чтобы рассчитать энергию гелиоподобного атома, мы должны определить кинетическую энергию одного из электронов и умножить на два.

Согласно модели (рис. 5.1), кроме силы притяжения электрона к ядру существует и сила отталкивания между электронами (F_e), действующая на электрон в гелиоподобном атоме, которая рассчитывается по следующему уравнению:

$$F_e = e \cdot e / 4R^2,$$

где R – радиус орбиты, по которой обращаются электроны.



Прежде чем перейти к дальнейшему изложению, давайте определим термин *эффективный заряд*.

Эффективный заряд – это суммарный заряд, действующий на данный электрон со стороны остальных зарядов системы.

Поскольку заряд электрона e равен заряду протона, а расстояние между электронами в два раза больше, чем расстояние между ядром и электроном, взаимодействие между электронами ведет к снижению заряда ядра гелиоподобного атома на 0.25 протонных единиц. Т. е. эффективный заряд ядра гелиоподобного атома на 0.25 протонных единиц меньше, чем фактический заряд. Таким образом, энергия электрона в гелиоподобном атоме рассчитывается по уравнению:

$$E_e = 13.6 (Z - 0.25)^2,$$

где Z – это фактический заряд ядра в протонных единицах; $(Z - 0.25)$ – эффективный заряд; 13.6 – энергия атома водорода в эВ.

В соответствии с вышесказанным энергия гелиоподобного атома (E_{HeA}) с зарядом Z рассчитывается по следующему уравнению:

$$E_{\text{HeA}} = 13.6 (Z - 0.25)^2 \cdot 2.$$

Теперь рассчитаем энергию гелиоподобного атома с зарядом ядра в 26 протонных единиц:

$$E_{\text{HeA}} = 13.6 (26 - 0.25)^2 \cdot 2 = 18035.3 \text{ эВ}.$$

Давайте сравним этот результат с данными эксперимента.

Экспериментальные данные равны сумме двух последних энергий ионизации атома железа (Fe), т. е. энергий ионизации двух электронов, ближайших к ядру. По экспериментальным данным мы получаем:

$$E_{\text{HeA}}^* = 8828 + 9277 = 18105 \text{ эВ},$$

где E_{HeA}^* – энергия гелиоподобного атома, рассчитанная на основании эксперимента.

Расхождение между рассчитанными данными и данными эксперимента составляет:

$$(18105 - 18035.3) \cdot 100/18035 = 0.3 \text{ \%}.$$

Это означает, что модель гелиоподобного атома является адекватной. Мы рассчитываем радиус данного атома и показываем его на рисунке в масштабе.

Радиус атома с зарядом ядра в 26 протонных единицах рассчитывается следующим образом:

$$0.529/(26 - 0.25) = 0.02 \text{ \AA},$$

где 0.529 – это радиус атома водорода в $\text{\AA}$.

На основании данных по энергии ионизации мы определили радиус атома водорода, который оказался равным $0.529 \text{ \AA}$, в то время как радиус атомной системы с зарядом в два раза больше заряда ядра атома водорода – в два раза меньше. Согласно эксперименту, энергия ионизации этих атомов составляет соответственно 13.529 и 54 эВ.

Так как теорема вириала применяется только к системам с электрическими и механическими силами, ее соблюдение в водородоподобных атомных системах означает, что энергия определяется по известным механическим и электрическим взаимодействиям.

Сравнение энергий, радиусов и ядерных зарядов водородоподобных атомов показывает, что если ядерный заряд (Z) увеличивается в этих системах, то радиус (R) орбиты электрона уменьшается пропорционально увеличению заряда ядра.

Потенциальная энергия системы (E_{pot}) определяется по уравнению

$$E_{pot} = eZ/R,$$

из которого следует, что она увеличивается пропорционально квадрату заряда ядра.

В расчетах, проведенных для водородоподобных и гелиоподобных атомов, предполагалось, что в атомных системах имеются только электростатические силы. Поэтому расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями, которое составляет менее 1 %, доказывает, что силы, определяющие поведение электронов в атомах, представляют собой электростатические силы взаимодействия.

Исследования энергий ионизации показали, что электроны в атомах располагаются по слоям. Два электрона находятся в первом

слое, ближайшем к ядру, и по 8 электронов на каждой из остальных внутренних оболочек.

Согласно экспериментальным данным, количество электронов во внешних слоях атомов периодически меняется при увеличении заряда ядра. Для элементов с менее чем 20 электронами максимальное количество электронов на внешней оболочке равно 8. Т. е. количество электронов на внешней оболочке при увеличении заряда ядра периодически меняется от 1 до 8.

Слоистое строение электронного облака, окружающего ядро, и периодическое изменение числа электронов на внешней оболочке объясняется тем, что при постепенном увеличении числа электронов (во время заполнения оболочки) с некоторого момента силы отталкивания между электронами начинают превышать силу притяжения электрона к ядру, а присоединение электронов к внешней оболочке требует дополнительной энергии. Вот почему при увеличении заряда ядра электроны начинают формировать новую внешнюю оболочку.

Изучение свойств атомов показало, что большинство атомов присоединяют электроны с высвобождением энергии. Это свойство атома, если вы помните, называется *сродством атома к электрону*.

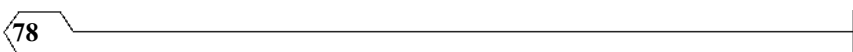
При сравнении первой энергии ионизации атома (ПЭИ) и его сродства к электрону видно, что эти параметры периодически изменяются (вспомним рис. 3.1).

Выводы

Атом – это система, в которой отрицательно заряженные электроны вращаются вокруг положительно заряженного ядра. Электроны удерживаются вокруг ядра за счет электростатических сил и не падают на него за счет центробежных сил.

Вследствие взаимных сил отталкивания электроны распределены по уровням (слоям). Согласно опытным данным, число электронов во внутренних уровнях является одинаковым для всех атомов, а число электронов на внешних оболочках периодически меняется.

Энергия атома равна сумме энергий ионизации его электронов. Энергия одноэлектронного атома пропорциональна квадрату значения ядерного заряда.



6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

6.1. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

При образовании ковалентной химической связи, согласно модели, представленной на рис. 4.1, происходит выделение энергии за счет перехода электронов от одного атома на внешнюю оболочку другого. Данное выделение энергии можно объяснить сродством атомов водорода к электрону. Это соответствует удвоенному значению энергии сродства одного атома водорода к одному электрону ($2 \cdot 0.72$ эВ).

Одновременно при образовании связи электроны и ядра приближаются друг к другу, что приводит к потере энергии. Согласно опытным данным, межъядерное расстояние в молекуле водорода составляет $0.74 \text{ \AA}$. Соответственно, потеря энергии, происходящая за счет взаимного отталкивания ядер, составляет около 9 эВ. Т. е. в соответствии с этим расчетом молекула водорода не может быть стабильной.

Молекула водорода состоит из двух атомов водорода. При образовании молекулы два электрона, которые до этого времени принадлежали к двум различным атомам водорода, начинают вращаться в плоскости, перпендикулярной к оси, соединяющей ядра (см. рис. 6.1).

Электроны вращаются вокруг точки E в плоскости, перпендикулярной к оси, соединяющей ядра A и B . Силы притяжения электронов к ядрам направлены перпендикулярно к плоскости орбиты, по которой электроны вращаются и где они взаимно уравнивают друг друга. Их взаимное действие, таким образом, равно нулю. Т. е. задача о вычислении энергии молекулы водорода сводится к вопросу об определении энергии гелиоподобного атома (атома с двумя электронами).

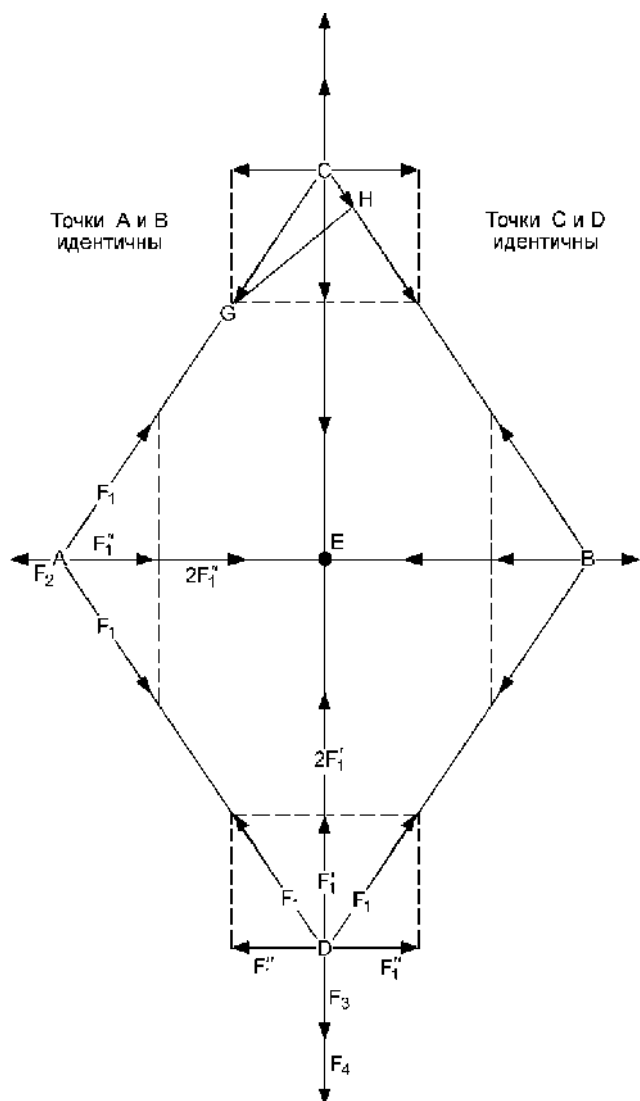


Рис. 6.1. Силы притяжения и отталкивания в молекуле AB

$AD = x_1$; $BD = x_2$; $AB = 2b$; $CD = a$; N_1 и N_2 – заряды ядра

Ранее (см. раздел 5.2) было показано, что для этого расчета необходимо знать ядерный заряд, так как энергия гелиоподобного атома определяется по формуле:

$$E_{\text{HeA}} = 13.6(Z - 0.25)^2 \cdot 2. \quad (6.1)$$

Следует отметить, что в точке E нет реального положительного заряда. Электроны притягиваются к этой точке за счет сил F'_1 , которые являются проекциями сил F_1 на оси DC .

Данные силы идентичны тем силам, которые удерживают электроны на орбите гелиоподобного атома с зарядом Z . Эти силы предотвращают разлет электронов из-за взаимного отталкивания F_3 и центробежных сил, т. е. $2F'_1 = F_3 + F_4$, где F_3 – силы межэлектронного отталкивания и F_4 – центробежные силы.

В данном случае, как и всегда, мы используем систему вычислений, предложенных Бором для расчета атомарных систем. Энергия системы и линейные параметры в этих расчетах определяются посредством сравнения зарядов и расстояний (радиусов) с энергией электрона и радиусом орбиты в атоме водорода. Заряд электрона принят за единицу заряда, а радиус атома водорода ($0.529 \text{ \AA}$) выступает в качестве единицы длины. Единичная сила в данном случае есть сила взаимодействия в атоме водорода протона с электроном, расстояние между которыми составляет $0.529 \text{ \AA}$.

Таким образом, ядерный заряд может быть отождествлен с зарядом Ze , поскольку заряд протона равен заряду электрона. С учетом всех принятых обозначений, определим эффективный заряд Z в точке E молекулы водорода (см. рис. 6.1).

Электроны здесь расположены в точках C и D , а ядра (протоны) – в точках A и B . Точка E находится в центре, вокруг которого вращаются электроны в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка. Силы притяжения электронов к ядрам обозначены на рисунке как F_1 , силы отталкивания между ядрами – как F_2 , силы отталкивания между электронами – как F_3 .

Проекции F_1 на оси CD обозначены как F'_1 , проекции F_1 на оси AB – как F''_1 .

Свойства молекул водорода не изменяются с течением времени, поэтому расстояния между электронами и ядрами являются

постоянными. Так как электроны притягиваются к ядрам с одинаковой силой F_1 , то проекции F'_1 равны для обоих направлений – и к ядру A , и к ядру B . Силы F'_1 , действующие на электроны, также равны по той же причине. Эти силы действуют на электроны C и D в противоположных направлениях и являются равными по величине, т. е. их результирующая сила равняется нулю. То же самое относится к силам $2F'_1$ и $F_3 + F_4$.

Теперь обозначим радиус орбиты электрона как a ($EC = a$), расстояние между ядрами как $2b$ ($AB = 2b$), расстояние между электроном и ядром как c ($AC = c$), а половину силы, притягивающей электрон к точке E , как F_5 . Таким образом, мы получаем:

$$F_5 = F'_1 + F'_1 = 2F'_1. \quad (6.2)$$

С другой стороны, поскольку силы, действующие на каждый электрон, равны силам в водородоподобных атомах с радиусом a и зарядом Ze , получаем:

$$F_5 = Ze^2/a^2. \quad (6.3)$$

Если подставить значение F_5 в уравнение (6.2), получаем:

$$Ze^2/a^2 = 2F'_1, \quad (6.4)$$

т. е. для того, чтобы определить Z и энергию молекулы водорода, мы должны решить это уравнение.

F'_1 , как уже отмечалось, является проекцией F_1 на ось CD . Согласно тригонометрии (см. рис. 6.1),

$$F'_1 = F_1 \cos(\angle ECB). \quad (6.5)$$

Тогда $\cos(\angle ECB) = EC/CB$, или, в соответствии с принятыми обозначениями, $EC = a$ и $BC = c$, следовательно, $\cos(\angle ECB) = a/c$. Согласно принятым обозначениям, $EB = b$, и теореме Пифагора:

$$\cos(\angle ECB) = a/(a^2 + b^2)^{0.5} = a(a^2 + b^2)^{-0.5}.$$

Подставляя значение $\cos(\angle ECB)$ в уравнение (6.5), получаем:

$$F'_1 = F_1 a (a^2 + b^2)^{-0.5}.$$

В соответствии с принятыми обозначениями $BC = c$, поэтому можем записать:

$$F_1 = e^2/c^2, \quad (6.6)$$

поскольку положительный заряд в точке B равен 1.

Подставляя значение F_1 из этого уравнения в выражение для F_1' , получаем:

$$F_1' = (e^2/c^2) a (a^2 + b^2)^{-0.5}.$$

По теореме Пифагора $c^2 = a^2 + b^2$, поэтому имеем:

$$F_1' = e^2 a (a^2 + b^2)^{-0.5} / (a^2 + b^2) = e^2 a (a^2 + b^2)^{-1.5}.$$

Подставляя значение F_1' из данного уравнения в уравнение (6.4), получаем:

$$Ze^2/a^2 = 2e^2 a (a^2 + b^2)^{-1.5}.$$

Умножая обе части этого уравнения на a^2 и деля их на e^2 , находим Z :

$$Z = 2a^3 (a^2 + b^2)^{-1.5}.$$

Теперь значение в скобках делим и умножаем на a^2 :

$$Z = 2a^3 a^{-3} (1 + b^2/a^2)^{-1.5} = 2 [1 + (b/a)^2]^{-1.5}, \quad (6.7)$$

т. е. для того чтобы определить значение b , мы должны определить значение b/a . Для этого мы поступим следующим образом.

В соответствии с рис. 6.1 $2F_1'' = F_2$, $F_1'' = F_1 \cos(\angle CBE)$. Согласно законам тригонометрии и теореме Пифагора $\cos(\angle CBE) = b/(a^2 + b^2)^{1.5}$.

Тогда, используя закон Кулона, получим:

$$F_1'' = [e^2/(a^2 + b^2)] b/(a^2 + b^2)^{0.5} = e^2 b/(a^2 + b^2)^{1.5}. \quad (6.8)$$

С другой стороны, по закону Кулона:

$$2F_1'' = e^2/4b^2, \text{ т. е. } 2e^2 b/(a^2 + b^2)^{1.5} = e^2/4b^2.$$

Теперь умножим обе части уравнения на следующее выражение:

$$4(a^2 + b^2)(a^2 + b^2)^{0.5}/(be^2).$$

Имеем

$$e^2 \cdot 4(a^2 + b^2)(a^2 + b^2)^{0.5}/(4b^2 be^2) =$$

$$= 2e^2b \cdot 4(a^2 + b^2)(a^2 + b^2)^{0.5} / [(a^2 + b^2)^{1.5} be^2].$$

После очевидных сокращений получаем

$$(a^2 + b^2)(a^2 + b^2)^{0.5} / b^3 = 8.$$

Возведение в квадрат обеих частей последнего уравнения дает:

$$(a^2 + b^2)^2(a^2 + b^2)/b^6 = 64 \quad \text{или} \quad (a^2 + b^2)^3/b^6 = 64.$$

Извлечение кубического корня из обеих частей уравнения дает:

$$(a^2 + b^2)/b^2 = 4 \quad \text{или} \quad a^2/b^2 = 3;$$

Таким образом,

$$a/b = 3^{0.5}. \quad (6.9)$$

Подставляя значение $b/a = 1/3^{0.5}$ в уравнение (6.7), получаем:

$$Z = 2 [1 + (1/3^{0.5})^2]^{-1.5} = 2(1.333)^{-1.5} = 1.299.$$

Подставляя значение Z в уравнение (6.1), получаем окончательный результат – значение энергии молекулы водорода (E_{H_2}), которое составляет:

$$E_{H_2} = 1317 \cdot 2(1.299 - 0.25)^2 = 1317 \cdot 2(1.049)^2 = 2898 \text{ кДж/моль}.$$

Вычисляя энергию молекулы водорода, мы получаем информацию, позволяющую нам рассчитать геометрические параметры молекулы.

Суммарный заряд, действующий на электроны, равен 1.049 единиц протона. Таким образом, радиус перехода электрона в 1.049 меньше, чем у атома водорода, который в свою очередь равен 0.529 Å.

Соответственно, радиус орбиты (круга), по которой связывающие электроны вращаются в молекуле водорода, равен 0.504 Å ($0.529/1.049 = 0.504$). Поскольку расстояние между ядрами равно $2b$, и при этом b равно $a/3^{0.5}$, расстояние между ядрами составляет 0.582 Å ($0.504 \cdot 2/3^{0.5} = 0.582$).

Расстояние между ядрами и электронами определяется теоремой Пифагора и составляет $(0.504^2 + 0.291^2)^{0.5} = 0.582$ Å.

Масштабно увеличенные значения расстояний a , b и c позволяют нам представить фактический размер молекулы водорода, изображенной на рис. 6.1.

Эти значения дают нам возможность определить энергию молекулы водорода, не обращаясь к расчету посредством теоремы вириала.

Потенциальная энергия молекулы водорода рассчитывается путем сравнения ее с атомом водорода, потенциальная энергия которого равна 2634 кДж/моль. Атомы водорода (электроны и протоны которого имеют одинаковые по абсолютной величине и противоположные по знаку заряды) притягиваются друг к другу и находятся на расстоянии 0.529 Å. Потенциальная энергия вычисляется по формуле $E = q_1 q_2 / R$, где q_1 и q_2 – заряды частиц, а R – расстояние между ними.

В молекуле положительные и отрицательные заряды равны по величине, как и в атоме водорода. И энергия их кулоновского взаимодействия является обратно пропорциональной только по отношению к расстоянию между зарядами в молекулах, как и в атомах водорода.

Суммарная потенциальная энергия молекулы водорода равна разнице между энергией притяжения электронов к ядрам и межэлектронной и межъядерной составляющих энергии отталкивания. Энергия притяжения составляет:

$$E_{\text{прит}} = 2634 \cdot 0.529 \cdot 4/0.582 = 9577 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия отталкивания равна:

$$E_{\text{отт}} = 2634 \cdot 0.529/0.582 + 2634 \cdot 0.529/1.008 = 3776 \text{ кДж/моль.}$$

Разница между энергией притяжения (которая определяет стабильность молекулы) и энергией отталкивания равняется $9577 - 3776 = 5801$ кДж/моль. Энергия притяжения электронов к ядрам для двух атомов водорода составляет $2634 \cdot 2 = 5268$ кДж/моль. Т. е. выигрыш энергии притяжения при образовании молекулы составляет $5801 - 5268 = 533$ кДж/моль. Значит, ядра в молекуле связаны с электронами прочно, и для того чтобы расщепить молекулу на атомы, требуется затратить энергию.

Это было доказано экспериментально. Чтобы расщепить молекулу водорода на атомы, необходимо нагреть ее до температуры свыше 3000 °C.

Суммарная энергия молекулы водорода равна разности между кинетической и потенциальной энергией электронов. Согласно теореме вириала, кинетическая энергия равна половине потенциальной энергии системы, в которой действуют только кулоновские силы. Соответственно, суммарная энергия равна половине потенциальной энергии.

Таким образом, суммарная энергия молекулы водорода составляет $5801/2 = 2900$ кДж/моль. Суммарная энергия двух атомов водорода, как указано выше, равна 2634 кДж/моль. Значит, выигрыш энергии при формировании молекулы водорода из атомов водорода составляет $2900 - 2634 = 266$ кДж/моль.

В ходе наших расчетов, основывающихся на уравнивающих силах, мы пришли к выводу, что энергия молекулы водорода составляет 2898 кДж/моль и что потенциальная энергия равняется 5800 кДж/моль. В соответствии с теоремой вириала суммарная энергия молекулы водорода составляет $5800/2 = 2900$ кДж/моль. Таким образом, значения суммарной энергии, рассчитанные с использованием обоих методов, совпадают, тем самым доказывая, что в молекуле имеют место только обыкновенные кулоновские взаимодействия.

Чтобы проверить правильность вывода, убедимся в справедливости исходных уравнений. Равенство сил F'_1 очевидно из равенства сил F_1 .

Проверим правильность уравнения $2F'_1 = F_2$.

Согласно закону Кулона, $F_2 = 1 \cdot 1/(2b)^2$, так как заряды в точках A и B равны одной протонной единице.

С другой стороны, $2F'_1 = (1 \cdot 1 \cdot 2)/c^2$.

Подставим значения b и c ($b = 0.291 \text{ \AA}$; $c = 0.582 \text{ \AA}$):

$$F_2 = 1/(0.582)^2 = 2.952.$$

$$2F'_1 = 2 \cos(\angle ABC)/(0.582)^2 = 2 \cdot b/c \cdot 0.582^2 = 2 \cdot 0.5/0.582^2 = 2.952.$$

Таким образом, уравнение $2F'_1 = F_2$ является верным. Как мы видим, в описанной модели силы, действующие на ядра и электроны, уравниваются противодействующими силами, т. е. система сбалансирована.

Энергия молекулы, состоящей из электронов и ядер ($E_{\text{мол}}$), определяется по формуле:

$$E_{\text{мол}} = E_{\text{кин}} - E_{\text{пот}},$$

где $E_{\text{кин}}$ и $E_{\text{пот}}$ являются соответственно кинетическими энергиями электронов и потенциальной энергией системы (например, энергией притяжения электронов к ядрам и энергией межэлектронного отталкивания).

Согласно теореме вириала, $2E_{\text{кин}} = E_{\text{пот}}$ в абсолютном значении. Таким образом, значение 2905 кДж/моль составляет кинетическую энергию электронов и половину потенциальной энергии молекулы. Тогда 2640 кДж/моль соответствует двойному значению кинетической энергии электрона и потенциальной энергии притяжения электрона к ядру в атоме водорода. При образовании молекулы кинетическая энергия электронов увеличивается на 265 кДж/моль, в то время как абсолютная величина потенциальной энергии увеличивается на $2905 \cdot 2 - 2640 \cdot 2 = 530$ кДж/моль.

Таким образом, электроны движутся в молекулах с большей скоростью, чем в атомах, хотя в первом случае они активной притягиваются к ядрам. Выигрыш энергии за счет большего притяжения электронов к ядрам в два раза больше, чем потеря энергии, вызванная увеличением кинетической энергии электронов. Образование молекул сопровождается выделением энергии, что и объясняет их устойчивость при комнатной температуре ($\approx 20^\circ\text{C}$).

Поскольку процесс образования молекулы протекает с выделением энергии, то для того чтобы расщепить молекулу на атомы, т. е. осуществить обратный процесс, необходимо, чтобы молекулы получили некоторое количество энергии, которое можно рассчитать согласно схеме в разд. 6.1.

В этой схеме мы исходим из того, что молекула представляет собой систему, в которой два ядра связаны двумя электронами, вращающимися по круговой орбите, плоскость которой перпендикулярна к оси, соединяющей ядра. Мы также предполагаем, что определяющими силами в данной системе являются кулоновские и центробежные силы. Справедливость этих предположений может

быть доказана только путем сопоставления опытных данных с данными, полученными с помощью расчетов.

Согласно опытным данным, первая энергия ионизации (ПЭИ) молекулы водорода составляет 1494 кДж/моль. В результате отрыва электрона от молекулы водорода образуется положительный ион водорода (H_2^+). В химической литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные по второй энергии ионизации молекулы водорода. Именно поэтому, чтобы сравнить расчетные данные с экспериментальными, нам необходимо рассчитать энергию положительного иона водорода по той же схеме, которую мы использовали для определения энергии молекулы водорода. При использовании данной схемы мы приходим к выводу, что энергия положительного иона водорода равна энергии не гелиоподобного, а водородоподобного атома с зарядом Z , равным уменьшенному заряду в точке E , при этом Z может быть рассчитан по следующей формуле:

$$Z = (N^2/2n) [(4n/N)^{2/3} - 1]^{3/2} - S_n,$$

где N является ядерным зарядом в единицах протона; n – число связывающих электронов; S_n – член, учитывающий межэлектронное отталкивание.

В случае с одним электроном (H_2^+) $S_n = 0$. Подробный вывод этого уравнения будет дан ниже – см. разд. 6.4, уравнения (6.11)–(6.24).

При расчете с помощью этого уравнения мы находим, что:

$$Z_{\text{H}_2^+} = (1^2/2) [(4/1)^{2/3} - 1]^{3/2} = 0.5 (4^{0.666} - 1)^{1.5} = 0.93.$$

Соответственно, энергия H_2^+ определяется по формуле:

$$E_{\text{H}_2^+} = 1317 \cdot 0.93^2 = 1150 \text{ кДж/моль}.$$

Молекула H_2^+ может быть представлена как молекула, образованная из атома водорода и протона. Суммарная электронная энергия исходных компонентов равна ПЭИ атома водорода, т. е. 1317 кДж/моль. Иначе говоря, согласно расчетам, при образовании иона H_2^+ происходит не выигрыш энергии, а, наоборот, ее потеря в 167 кДж/моль. Таким образом, в соответствии с расчетами молекула H_2^+ является крайне неустойчивой [данный факт упоминается в Энциклопедии неорганической химии (1994) на с. 1463]. Соответственно, когда происходит отрыв одного электрона от молекулы водорода, она распадается на атом водорода и протон.

Суммарная энергия при этом составляет 1317 кДж/моль. Таким образом, экспериментально определяемая электронная энергия молекулы водорода (E_{H_2}) соответствует формуле:

$$E_{H_2} = 1317 + 1494 = 2811 \text{ кДж/моль},$$

где 1317 кДж/моль (13.6 эВ) – значение энергии атома водорода, а 1494 кДж/моль – ПЭИ атома водорода.

Расчетная энергия молекулы водорода составила 2900 кДж/моль. Расхождение между опытными и расчетными данными составило 3.06 % [(2900 – 2811)/2900 = 0.0306 кДж/моль]. Т. е. значение энергии молекулы водорода, вычисленное с помощью уравнений, оказалось на 3.06 % больше, чем значение, полученное с помощью экспериментальных данных.

Как уже было сказано в этом разделе, согласно рис. 6.1, энергию молекулы водорода можно вычислить так же, как энергию гелиоподобного атома (ядро, окруженное двумя электронами). Исходя из расчета для гелиоподобных атомов с помощью уравнения (6.1), получаем:

$$E_{HeA} = 1317 (Z - 0.25)^2 \cdot 2.$$

Энергии гелиоподобных атомов с ядерными зарядами, равными 1, 2 и 3 единицам протона, составили 1485, 8025 и 19825 кДж/моль соответственно. Для сравнения, экспериментально определенные энергии этих атомов (сумма энергий ионизации H^+ , He и Li^+) составили 1395, 7607 и 19090 кДж/моль соответственно.

Иными словами, экспериментально определенные значения энергии для атомов H^+ , He и Li^+ оказались меньше, чем расчетные данные, на 6.1, 5.2 и 3.7 % соответственно.

Как уже отмечалось выше, экспериментально определенное значение энергии молекулы водорода оказалось на 3.06 % меньше, чем значение, вычисленное на основе модели, и это вполне убедительно доказывает, что модель является достаточно точной.

Кроме приведенного выше опытного определения значения энергии молекулы водорода с помощью энергии ионизации, существуют также другие экспериментальные способы ее определения. Наиболее распространенный из них – термический

метод, в котором мы определяем энергию, необходимую для разрыва связи между атомами в молекуле.

Экспериментально было определено, что для того чтобы расщепить молекулу водорода на атомы, молекуле водорода необходимо передать энергию в количестве 437 кДж/моль. Действительно, может показаться достаточным для определения энергии молекулы водорода добавить значение 437 кДж/моль к значению 2640 кДж/моль (энергия двух атомов водорода).

Однако не будем спешить с выводами. На некоторое время подробно остановимся на экспериментальных методах, которые позволяют определить энергию, необходимую для разрушения связей в молекуле водорода.

Для начала сравним две задачи.

Задача № 1

Определим энергию, которую необходимо затратить, чтобы разорвать связь между магнитом и куском железа.

Эта проблема легко решается с помощью электрического устройства, которое оторвет железо от магнита. В данном случае расход энергии может быть вычислен через количество электрической энергии, потребляемой этим устройством во время процесса.

Задача № 2

В случае с молекулой водорода мы не можем разделить атомы в молекуле с помощью такого устройства и поэтому не можем напрямую измерить энергию, необходимую для разрыва связи в этой молекуле.

Мы должны нагреть 100 мл водорода, измерить количество энергии, затраченной в этом процессе, и количество расщепленных молекул водорода, полученных в результате реакции $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$. Молекулы водорода должны получить достаточное количество энергии (тепла), необходимое для расщепления связей.

В процессе нагрева водорода кинетические энергии молекул возрастают, молекулы начинают совершать более быстрые прямолинейные и вращательные движения, и ядра атомов водорода начинают колебаться более активно, вызывая столкновения молекул.

В ходе данных столкновений, обусловленных энергетическим обменом между молекулами, возникают такие молекулы, в которых средние показатели расстояния между ядрами больше, чем в исходных (невозбужденных) молекулах водорода. Эффективные заряды Z_{H_2} в этих молекулах становятся меньше, их потенциальные энергии уменьшаются, в то время как электронные энергии становятся равными электронным энергиям двух атомов водорода, вызывая расщепление молекул.

Таким образом, при измерении энергии, необходимой для разрыва связей в молекуле водорода, мы не можем определить ее так, как в случае с магнитом и куском железа. Во втором случае мы должны сообщить энергию системе, состоящей из более чем 10^5 молекул водорода.

В данной системе, в результате обмена энергиями между молекулами, есть молекулы с достаточным количеством накопленной энергии, чтобы вызвать расщепление молекулы на атомы.

Другими словами, чтобы передать необходимое количество энергии молекулам для расщепления их на атомы, мы должны увеличить энергию (путем нагрева) и других молекул, которые не расщепляются на атомы в ходе эксперимента. В отличие от ситуации с магнитом и железом, мы вынуждены тратить больше энергии, чем обычно необходимо для расщепления молекулы на атомы.

Именно поэтому экспериментально определенное значение 437 кДж/моль (расход энергии, необходимой для расщепления молекулы водорода на атомы) превышает разницу между энергией этой молекулы и энергией разобщенных атомов водорода.

Как мы можем определить расход энергии, затраченной на нагревание нерасщепленных молекул (непродуктивный расход)?

Это можно сделать, если мы знаем, сколько энергии (тепла) высвобождается в ходе химической реакции.

Энергия не вступивших в реакцию веществ равна их исходному количеству, умноженному на их теплоемкости и температуру, при которой был проведен эксперимент. Энергия конечных веществ равна их теплоемкости, умноженной на температуру, при которой проводился эксперимент.

Сообщаемая системе энергия, которую мы измеряем, затрачивается на нагрев исходных и конечных веществ до температуры, при которой происходит реакция, а также на увеличение энергии электронов молекулы водорода до значения энергии электронов атомов. Величина этой энергии была определена в ходе теоретических расчетов.

Для сравнения вычисленной энергии молекулы с экспериментальным значением мы должны добавить к электронной энергии не 437 кДж/моль, а разницу между этими значениями плюс разницу в энергиях, затраченных на нагревание исходных и конечных веществ до температуры реакции. Чтобы вычислить эту разницу, мы должны определить разность между значениями теплоемкости исходных и конечных веществ.

Теплоемкость вещества есть отношение количества теплоты (энергии), полученной веществом или выделенной при охлаждении, к соответствующему изменению температуры вещества.

Теплоемкость, отнесенная к 1 г вещества, называется *удельной теплоемкостью*. Теплоемкость, отнесенная к z атомам или g молей вещества, называют *атомной* или *молярной теплоемкостью* соответственно.

Таким образом, измеренное количество энергии (437 кДж/ моль) было затрачено на увеличение электронной энергии ($\Delta E_{эл}$) и на разницу между энергиями исходных и конечных веществ:

$$\Delta E = E_{исх} - E_{кон}; \quad E_{исх} = C_{H_2} T_{в}; \quad E_{кон} = C_H T_{в};$$

где C_{H_2} и C_H – теплоемкости молекулы водорода и атомов водорода соответственно. Ядерные теплоемкости молекулы водорода и двух атомов водорода практически равны.

Расход энергии при нагреве молекулярного водорода до температуры, вызывающей разрушение атомов (2500–5000 °С), обусловлен увеличением энергий электронов. Механизм увеличения энергии электронов в молекуле был описан в книге В. Ю. Ганкина и Ю. В. Ганкина «Как образуется химическая связь и протекают химические реакции» (1998. С. 441).

Этот механизм не действует на расщепление атомов, т. к. в атомах энергия электронов не зависит от расстояния между атомами. Согласно данным экспериментов, электронная теплоемкость атомов равна нулю.

Для расчета значения энергии, которую следует добавить к электронной энергии двух атомов водорода, мы должны вычесть значение $C_{H_2} (T_2 - T_1)$ из 437 кДж/моль (C_{H_2} – электронная теплоемкость, T_2 – температура реакции, T_1 – температура, при которой электронные степени свободы размораживаются или становятся заметными).

Согласно расчетам (см. Ганкин В. Ю., Ганкин Ю. В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. 1998. С. 441), из величины 437 кДж/моль, полученной при вычислении расхода энергии, затраченного для теплового разрыва связей, мы должны вычесть величину, равную примерно 200 кДж/моль.

Т. е., чтобы получить экспериментальное значение энергии молекулы водорода (H_2), мы должны добавить к экспериментальному значению энергий двух атомов водорода ($2H$) не 437 кДж/моль, а на 200 кДж/моль меньшее значение, т. е. 237 кДж/моль. Экспериментально определенное значение энергии молекулы водорода составило 2877 кДж/моль, в то время как расчетное значение этой же величины равно 2905 кДж/моль.

Таким образом, экспериментальное значение отличается от расчетного менее чем на 1 %. Такое совпадение позволяет нам утверждать, что реальная молекула водорода идентична модели молекулы водорода, на основе которой были получены вычисленные данные.

При расчете на основе указанной модели были учтены только электростатические взаимодействия. Поскольку результаты теоретических расчетов отличаются от экспериментальных данных менее чем на 1 %, мы можем утверждать, что силы, определяющие образование молекул из атомов, являются электростатическими.

Рассмотрим расстояние между ядром и электроном, когда нейтральный атом присоединяет к себе еще один электрон. Притяжение каждого электрона к ядру уменьшается на 25 %, эффективный заряд ядра атома также уменьшается на 25 %, при этом

расстояние между ядром и дополнительным электроном составит $0.65 \text{ \AA}$.

Мы рассчитали расстояние между каждым из связывающих электронов и ядрами в молекуле водорода, оно составляет $0.582 \text{ \AA}$. Как уже отмечалось, атом водорода с радиусом $0.529 \text{ \AA}$ может связать (присоединить) дополнительный электрон.

Расстояние между электронами и ядрами в молекуле $0.582 \text{ \AA}$. Оно больше, чем расстояние между электронами и ядрами в атоме ($0.529 \text{ \AA}$), но меньше, чем расстояние между электроном и ядром, когда дополнительный электрон связан с атомом H ($0.65 \text{ \AA}$).

Это доказывает, что оба электрона проникают во внешнюю оболочку связываемых атомов. Таким образом, с помощью простой арифметики, на основе теоремы вириала и данных по электронному и протонному зарядам нам удалось вычислить электронную энергию молекулы водорода и энергию, которая выделяется при образовании химической связи между двумя атомами водорода.

Кроме того, мы определили расстояния между ядрами и электронами в молекуле водорода, а также расстояния между ядрами.

Согласно расчетам модели, угол между силами притяжения, связывающими электроны с ядрами молекулы водорода, равен 60° . Соответственно, проекция силы притяжения, связывающей электрон с одним из ядер, на силу притяжения того же электрона к другому ядру, сила F_{CH} (рис. 6.1), равна половине силы притяжения электронов к ядрам. В целом, сила притяжения электронов к атомам увеличивается в 1.5 раза по сравнению с притяжением одного атома к внешней оболочке другого, т. е. в результате притяжения ядер одного атома к электронам другого.

Таким образом, электронная энергия гелиоподобного атома с ядерным зарядом 1 и 1.5 протонных единиц составляет, согласно расчетам, 15.3 и 42.5 эВ соответственно.

Значит, при образовании связи еще одного электрона с атомом водорода выигрыш энергии составляет 1.7 эВ ($15.3 - 13.6 = 1.7$). При формировании молекулы водорода происходит связывание атома (электрон + + ядро). Для каждого из связанных атомов выигрыш энергии равен 28.9 эВ ($42.5 - 13.6 = 28.9$). Он полностью компенсирует межъядерную энергию отталкивания.

Таким образом, суммарный выигрыш энергии при образовании химической связи обусловлен, как ни парадоксально это может показаться, в большей мере взаимным сближением ядер атомов, нежели переходом электронов одного атома к внешней оболочке другого, т. е. притяжением ядер одного атома к электронам другого.

На основе опытов, энергия атома с двумя электронами и зарядом ядра величиной 1.5 протонных единиц была определена как среднее значение между энергией аниона водорода (H^-) и атома гелия (He), а именно, величиной 54.4 эВ, т. е. близкой к предыдущему расчету и, следовательно, большей, чем энергия отталкивания.

Выводы

Расчет модели молекулы водорода показал следующее.

1. При образовании химической связи имеет место выигрыш энергии. Потенциальная энергия одной молекулы больше, чем потенциальная энергия двух атомов.

Намного труднее оторвать электрон от молекулы водорода, чем от двух атомов водорода, и это требует больших энергетических затрат.

2. В образовании химической связи принимают участие два электрона – по одному от каждого атома.

3. В процессе образования молекулы оба связывающих электрона проникают во внешние оболочки связываемых атомов.

4. Молекула водорода состоит из двух протонов, объединенных за счет постоянно вращающихся по круговой орбите двух электронов в плоскости, перпендикулярной к оси, соединяющей ядра. Данная плоскость расположена на равных расстояниях от связанных ядер.

5. Суммарный выигрыш энергии при образовании химической связи обусловлен в большей мере взаимным сближением ядер атомов, нежели притяжением ядер одного атома к электронам другого.

Образование связи атома водорода с электроном приводит к гораздо меньшему выигрышу энергии, чем при образовании связи с другим атомом водорода. Это объясняется тем, что в данном случае происходит увеличение эффективных зарядов обоих ядер связываемых атомов водорода. Увеличение эффективных зарядов ядер атомов и в результате этого относительное увеличение

потенциальной энергии связывающих электронов вносят основной вклад в выигрыш энергии при образовании химической связи.

В случае с молекулой водорода выигрыш энергии за счет сродства атома водорода к электрону составляет, согласно расчетам, 3.4 эВ, а за счет увеличения эффективных зарядов ядер – 57.8 эВ. Это обусловлено тем, что потенциальная энергия в атомных системах пропорциональна квадрату эффективных зарядов ядер.

Увеличение в 1.5 раза силы притяжения входящего электрона и собственного электрона к ядру равняется увеличению эффективного заряда ядра в 1.5 раза, что в свою очередь приводит к резкому увеличению выигрыша в энергии.

6.2. МОЛЕКУЛЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ИЗ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Все атомы, кроме атомов водорода, содержат более одного электрона. Поскольку в образовании связи принимает участие один электрон, то либо все другие атомы (кроме атомов водорода) сформируют не одну, а несколько химических связей, либо молекулы, образованные из этих атомов, будут содержать электроны, которые не принимают участия в образовании связи.

Вычисление электронной энергии молекул с более чем одной связью или с электронами, которые не участвуют в образовании связи, невозможно провести так, как это делалось для молекулы водорода (т. е. без дополнительных предположений).

Чтобы выяснить, насколько закономерности, установленные для молекул водорода, являются справедливыми для многоэлектронных атомов, мы будем использовать экспериментальные данные.

Согласно принципу № 2 (см. раздел 4), количество связей, которые может образовывать атом, равняется числу (n) электронов, содержащихся в данном атоме, если $n < 4$.

В соответствии с принципом № 4 (см. раздел 4) при образовании химической связи, все связывающие электроны проникают во внешнюю оболочку связанных атомов. Это означает, что количество электронов во внешних оболочках связанных атомов увеличивается на один электрон.

Для уточнения, являются ли закономерности, установленные для молекулы водорода, общими для других молекул, прежде всего подробно рассмотрим результаты изучения энергии атомной ионизации.

6.3. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Поскольку электроны в атоме притягиваются к ядру атома кулоновскими (электростатическими) силами, нам необходима энергия для того, чтобы отделить электроны от атома.

Данные по энергии ионизации (ЭИ) и первой энергии ионизации (ПЭИ) позволяют нам понять, сколько энергии следует затратить, чтобы отделить электрон от атома.

В многоэлектронных атомах действуют как силы активного электростатического притяжения, которые притягивают электроны к ядру, так и силы межэлектронного отталкивания. Увеличение сил притяжения (увеличение ядерного заряда) приводит к увеличению ЭИ. Уменьшение числа электронов многоэлектронного атома с неизменным ядерным зарядом приводит к уменьшению межэлектронного отталкивания и, следовательно, к увеличению ЭИ.

Энергии ионизации были определены экспериментально для всех электронов в большинстве атомов. Данные, приведенные на рис. 3.1 и 3.2, содержат значения энергий, необходимых для извлечения электрона из атомов, содержащихся в 1 г-моль атомов, т. е. из всех атомов, содержащихся в x граммов вещества, где x есть атомная масса элемента.

Например, атом водорода имеет значение ЭИ, равное 13.6 эВ (1317 кДж/моль). Это означает, что для того чтобы извлечь все электроны из 1 г водорода (учитывая то, что в атоме водорода только один электрон), мы должны потратить энергию величиной 13.6 эВ (1317 кДж/моль).

Первая энергия ионизации (ЭИ_1) атома алюминия составляет 580 кДж/моль; вторая (ЭИ_2) – 1815 кДж/моль; третья (ЭИ_3) – 2740 кДж/моль. Это означает, что для извлечения первого электрона из 27 г алюминия мы должны потратить энергию величиной 580 кДж/моль,

чтобы извлечь второй электрон – 1815 кДж/моль, третий – 2740 кДж/моль.

Увеличение энергии ионизации при снижении числа электронов объясняется ослаблением энергии межэлектронного отталкивания, при котором количество электронов в атоме уменьшается. Первый электрон отделяется от атома с 13 электронами, второй и третий электроны – от атомов с 12 и 11 электронами соответственно.

На рис. 3.2, *г* мы видим логарифмическую зависимость энергии, необходимой для последующего извлечения электронов из атома кальция. Логарифмическая шкала построена таким образом, чтобы график не был вытянут по вертикали. Рис. 3.2, *г* показывает, что электроны разделены на четыре группы: два электрона в I группе; 8 электронов в группах II и III и 2 электрона в группе IV.

Изменение ЭИ внутри каждой группы значительно меньше, чем при переходе от одной группы к другой. Таким образом, если для извлечения первого электрона из атома кальция нам необходима энергия 610 кДж/моль, то для второго – 1180 кДж/моль, а для третьего – 5000 кДж/моль. Т. е., если разница между значениями энергий ЭИ₁ и ЭИ₂ составляет 570 кДж/моль, то разница между значениями ЭИ₂ и ЭИ₃ порядка 4000 кДж/моль. С другой стороны, различие по значению отделяющей энергии между третьим и четвертым электронами, четвертым и пятым, и т. д., и т. д. является весьма незначительным.

Степень трудности отделения электронов от атома зависит от расстояния между электронами и ядром: чем электроны ближе к ядру, тем труднее их от него оторвать.

Согласно данным по ЭИ, приведенным в графическом виде на рис. 3.2, *г*, первый и второй электроны расположены дальше от атомного ядра, чем электроны с третьего по одиннадцатый. Все это свидетельствует о том, что электроны в атоме распределены по уровням. Атом кальция имеет четыре уровня электронов: два электрона находятся на внешнем уровне (оболочки), восемь электронов – на втором и третьем внутренних уровнях и, наконец, еще два электрона – в слое, который находится к ядру ближе всего.

Данные по энергиям ионизации других электронов, определенные таким же способом, как в случае с атомом кальция, показывают, что

атомные структуры практически всех атомов в таблице элементов идентичны. Электроны, окружающие ядро во всех атомах, располагаются по уровням, и уровень, который является ближайшим к ядру, всегда содержит два электрона. Остальные уровни, известные как внутренние, содержат по восемь электронов каждый.

Число электронов во внешней оболочке для элементов второго и третьего периодов представлено в табл. 6.1.

ТАБЛИЦА 6.1

**Количество электронов во внешних оболочках в атомах
элементов второго и третьего периодов**

Элементы		Кол-во электронов	Валентность	Элементы		Кол-во электронов	Валентность
2-й период	3-й период			2-й период	3-й период		
Li	Na	1	1	N	P	5	3
Be	Mg	2	2	O	S	6	2
B	Al	3	3	F	Cl	7	1
C	Si	4	4	Ne	Ar	8	0

По ядерному заряду каждый следующий элемент в таблице отличается от предыдущего на единицу, а по количеству электронов – на один дополнительный электрон. Т. е. от лития (Li) к бериллию (Be) ядерный заряд увеличивается с 3 до 4 единиц протона, а число электронов, окружающих ядро, – на 3 и 4 единицы соответственно. Увеличение количества электронов происходит за счет количества электронов во внешней оболочке (см. табл. 6.1). Это то, что наблюдается почти во всех элементах, если переходить от одного к другому – за исключением перехода от неона (Ne) к натрию (Na).

Несмотря на то, что ядерный заряд натрия (Na) на одну единицу больше, чем у неона (Ne – 10 единиц протона, Na – 11), и число электронов в Ne составляет 11, при том что в Na – 12, число электронов во внешней оболочке натрия равно 1, а неона – 8 (табл. 6.1). Т. е. дополнительный электрон не попадает в существующий

внешний электронный уровень неона, а начинает формирование нового внешнего электронного слоя.

Согласно опытным данным, приведенным в табл. 6.1, максимальное число электронов, которое может содержаться во внешней оболочке элементов второго и третьего периодов, ограничивается цифрой 8.

Теперь вернемся к вопросу, в связи с которым мы обратились к изучению электронной структуры атомов второго и третьего периодов, а именно к вопросу, являются или нет закономерности, установленные для молекулы водорода (состоящей из двух атомов водорода), общими для молекул, сформированных из других многоэлектронных атомов.

Экспериментальные данные по ЭИ показали, что максимальное число электронов, которое может содержаться во внешней оболочке элементов второго и третьего периодов, равняется восьми.

С одной стороны, максимальное число связей в данных элементах ограничивается числом электронов во внешней оболочке (один электрон используется для одной связи). С другой стороны, число связей, которые может образовать данный атом, ограничено числом электронов, содержащихся в существующей внешней оболочке многоэлектронного атома после образования связи. Фактически это четвертый принцип образования связи.

Наличие стабильных соединений, сформированных из атомов второго и третьего периодов и из атомов водорода или галогенов, таких как гидрид лития (LiH), трифторид бора (BF_3), метан (CH_4), вода (H_2O), аммиак (NH_3), сероводород (H_2S) и т. д., является экспериментальным доказательством того, что указанные выше второй и третий принципы образования связи, выявленные на основе расчета молекулы водорода, справедливы и в отношении многоэлектронных атомов.

В каждой из вышеупомянутых молекул (LiH , BF_3 , CH_4 , H_2O , NH_3 , H_2S) количество связей или равно (первые три молекулы), или меньше (последние три молекулы), чем число электронов во внешней оболочке родственных им атомов: лития (Li), бора (B), углерода (C), кислорода (O), азота (N), серы (S).

Согласно принципам, указанным выше, атомы водорода и атомы галогенов (F, Cl, Br, I) могут образовать только одну химическую связь. Атом водорода имеет только один электрон. Атомы галогенов имеют семь электронов во внешней оболочке, и, следовательно, они могут связать только один дополнительный электрон во внешней оболочке.

Значит, существование таких стабильных соединений, как LiH, BF_3 и CH_4 (в которых число связей равно числу электронов во внешней оболочке атомов лития, бора и углерода), и отсутствие стабильных соединений, где число связей превышает число электронов во внешних электронных оболочках, указывает на то, что принцип № 2 об образовании связи для молекулы водорода справедлив также и для многоэлектронных атомов.

Число электронов во внешних оболочках атомов вышеупомянутых молекул не превышает восьми, что доказывает, что не происходит нарушения принципов № 5 и № 6 (раздел 4) в многоэлектронных атомах, сформированных в результате расчетов для молекулы водорода при одновременной проверке сравнения образования связи с данными по энергии ионизации (ЭИ) многоэлектронных атомов.

Совпадение закономерностей, выявленных в ходе расчетов энергии связи в молекуле водорода с данными по ионизационным потенциалам, позволяет добавить новые принципы в тему закономерностей формирования молекулы водорода. Это характерно для многоэлектронных атомов (для атомов с более чем одним электроном).

Что касается принципа № 5 для многоэлектронных атомов, то в образовании химической связи принимают участие электроны на внешних электронных оболочках связанных атомов.

6.4. ЭНЕРГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ*

Сравнение данных по количеству электронов на внешней оболочке с количеством химических связей, которые может образовать данный атом, показало, что основы образования химической связи, выявленные при изучении молекулы водорода,

действительны и для других атомов. Это происходит потому, что связь имеет электрическую природу и образуется за счет двух электронов (по одному от каждого атома). Поэтому следует ожидать корреляции между первой энергией ионизации (ПЭИ) атомов (имеющей электростатическое происхождение) и энергией их связи в двухатомных молекулах.

Экспериментальные данные по определению энергии связи для ряда двухатомных молекул (в газовой фазе), образовавшихся из атомов 2-го и 3-го периодов, приведены в табл. 6.2 и на рис. 6.2. Эти данные показывают, что энергия связи между атомами практически не зависит от ПЭИ связываемых атомов.

Так, например, энергия связи в молекуле, состоящей из двух атомов азота (N_2), равна 941 кДж/моль (ПЭИ у N равна 1406 кДж/моль), в то время как энергия связи в молекуле фтора (F_2) равна 140 кДж/моль, а ПЭИ атома F (ПЭИ_F) равна 1682 кДж/моль, что незначительно отличается от ПЭИ атома азота.

ТАБЛИЦА 6.2

Значения энергии ионизации для двухатомных молекул

Молекула	ПЭИ _A (эВ)	Энергия связи (кДж/моль)	Молекула	ПЭИ _A (эВ)	Энергия связи (кДж/моль)
Li ₂	5.4	110	Na ₂	5.1	72
Be ₂	9.3	30	Mg ₂	7.6	8.5
B ₂	8.3	274	Al ₂	6.0	168
C ₂	11.3	602	Si ₂	8.1	314
N ₂	14.5	941	P ₂	10.5	477
O ₂	13.6	493	S ₂	8.1	421
F ₂	17.4	140	Cl ₂	13.0	240

Аналогичным образом, ПЭИ бериллия (Be) равна 900 кДж/моль, что близко к ПЭИ_B = 800 кДж/моль. То же самое относится и к ПЭИ_C углерода, равной 1088 кДж/моль. В то время как энергия связи в молекулах Be₂, B₂ и C₂ составляет соответственно 30, 225 и 602 кДж/моль. Такие значения энергии

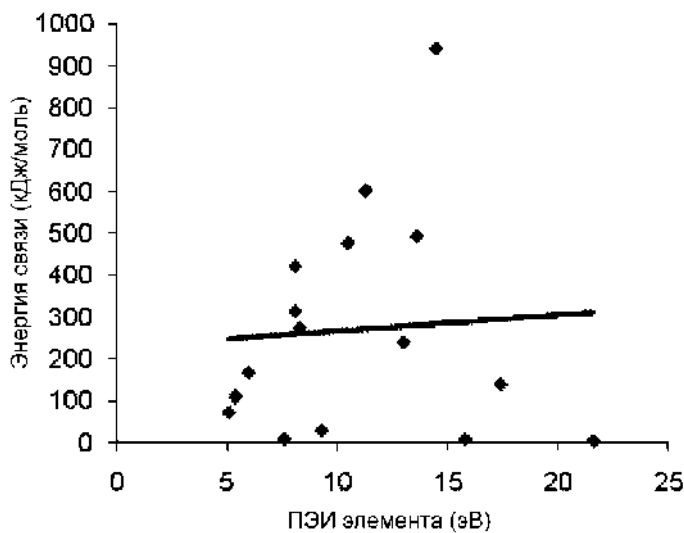


Рис. 6.2. Энергия связи в элементах второго и третьего периодов в зависимости от ПЭИ элемента

связи говорят о том, что молекула, состоящая из 2 атомов бериллия, не существует в газовой фазе, она *неустойчива*, а молекула C_2 очень устойчива и действительно не распадается на атомы даже при температуре выше $5000^\circ C$.

Анализ данных табл. 6.2, и в частности отсутствие корреляции между ПЭИ связываемых атомов и энергии связи, приводит к мысли, что в двухатомных молекулах (где больше, чем один электрон) связь образуется по другому механизму и существуют *дополнительные* неэлектрические силы.

Мы придерживаемся логических интерпретаций и новые неэлектрические силы не вводим. Как же объяснить физическую сущность этих *новых* сил?

Начнем с изучения дополнительных факторов, которые объясняют отсутствие ожидаемой корреляции и *независимость* экспериментальных значений ПЭИ от энергии связи в двухатомных молекулах.

Разобьем табл. 6.2 на четыре группы:

Группа I включает молекулы, состоящие из идентичных атомов, у которых энергия связи ниже 40 кДж/моль. В газовой фазе эти молекулы распадаются на атомы.

Группа II включает двухатомные молекулы, состоящие из идентичных атомов, энергия связи в которых колеблется от 450 до 1000 кДж/моль. Действительно, энергия связи в этих молекулах значительно отличается в большую сторону по сравнению с энергией связи в молекуле водорода, которая составляет 429 кДж/моль.

Группа III включает двухатомные молекулы, состоящие из разных атомов, энергия связи в которых варьирует от 340 до 550 кДж/моль.

Группа IV включает двухатомные молекулы с идентичными атомами, энергия связи в которых составляет 50–350 кДж/моль.

Почему энергия связи между многоэлектронными атомами гораздо меньше или гораздо больше (табл. 6.2), чем в молекуле водорода (H_2)?

ТАБЛИЦА 6.3

Энергия связи (кДж/моль) в ряду двухатомных молекул

Группа I		Группа II		Группа III		Группа IV	
Молекула	Энергия связи	Молекула	Энергия связи	Молекула	Энергия связи	Молекула	Энергия связи
Be ₂	30	C ₂	602	LiF	572	B ₂	274
Ne ₂	4	N ₂	941	NaF	447	Br ₂	190
Mg ₂	7.6	O ₂	493	LiCl	480	Cl ₂	239
Ar ₂	7	P ₂	477	NaCl	439	F ₂	139
S ₂	421					Li ₂	110
						Na ₂	72

Данные о количестве электронов на внешней оболочке позволяют определить максимальное количество электронов, которые могут располагаться во внешних оболочках атомов 2-го и 3-го периодов. Значения ПЭИ атомов этих периодов приведены в табл. 6.3.

Чтобы объяснить значительное отклонение энергии связи в многоатомных молекулах в сравнении с энергией связи в молекуле

водорода, необходимо углубить наше понимание причины, почему количество электронов на внешней оболочке ограничено.

Силами, действующими в молекулярной системе, являются электрические силы, которые притягивают электроны к ядру, и силы межэлектронного отталкивания.

Увеличение сил притяжения увеличивает абсолютное значение потенциальной энергии системы *нейтральный атом + свободный электрон*. С другой стороны, увеличение сил межэлектронного отталкивания снижает абсолютное значение потенциальной энергии системы *нейтральный атом + свободный электрон*.

Присоединение электрона к атому происходит, когда имеется выигрыш в энергии, или, другими словами, если **абсолютное** значение потенциальной энергии системы *атом + электрон* возрастает в результате образования связи электрона с атомом. Данные о сродстве атома к электрону, указанные в табл. 6.4, дают нам численное значение выигрыша в энергии в случае присоединения электрона к атому.

При присоединении электрона к атому общая энергия притяжения электронов к ядру увеличивается за счет увеличения количества электронов, притягиваемых к ядру. С другой стороны, энергия межэлектронного отталкивания растет за счет увеличения количества электронов. Т. е. присоединение электрона к атому происходит, если в результате этой связи выигрыш в энергии притяжения больше, чем потеря энергии из-за увеличения энергии отталкивания.

Для иллюстрации давайте рассмотрим силы межэлектронного отталкивания, притяжение электрона к ядру и эффективный заряд ядра, когда электрон притягивается к водородоподобному атому (состоящему из одного ядра и одного электрона) и к гелиоподобному атому (состоящему из одного ядра и двух электронов).

Если электрон образует связь с атомом водорода, то появляется сила межэлектронного отталкивания, и энергия притяжения электронов к ядру претерпевает изменения.

ТАБЛИЦА 6.4

**Первая энергия ионизации (ПЭИ) и сродство электронов
у элементов 1-го, 2-го и 3-го периодов в таблице элементов
(кДж/моль)**

№	Элемент	ПЭИ	Сродство	№	Элемент	ПЭИ	Сродство
1	H	1310	67.4	10	Ne	208	<0
2	He	2372	<0	11	Na	498	117.2
3	Li	519	77	12	Mg	736	<0
4	Be	900	<0	13	Al	577	50
5	B	799	31.8	14	Si	787	138
6	C	1086	119.7	15	P	1063	75
7	N	1406	4.5	16	S	1000	199.6
8	O	1314	141.8	17	Cl	1255	356
9	F	1682	349	18	Ar	1519	<0

Подсчитаем возможное изменение энергии при присоединении электрона к атому водорода. Атом водорода превращается в гелиоподобный атом с зарядом ядра в 1 протонную единицу с 2 электронами на одинаковом расстоянии по обе стороны от ядра. Потенциальная энергия этой системы равна разности энергии притяжения электронов к ядру и энергии отталкивания.

В нашем случае (когда заряд ядра и заряд электрона имеют одинаковые абсолютные значения) энергия притяжения электронов к ядру равна: $2e^2/R$, где R – это радиус орбиты, по которой вращаются электроны. Энергия межэлектронного отталкивания равна: $e^2/2R$. Общая потенциальная энергия равна разнице между энергией притяжения и энергией межэлектронного отталкивания:

$$2e^2/R - e^2/2R = 3e^2/2R. \quad (6.10)$$

В соответствии с уравнением (6.1), энергия в гелиоподобном атоме равна: $E = [13.6(Z - 0.25)^2] \cdot 2$. При $Z = 1$ (приведенный пример):

$$E = [13.6(1 - 0.25)^2] \cdot 2 = 15.3 \text{ эВ.}$$

Здесь 13.6 эВ – это энергия атома водорода (E_H).

Согласно уравнению (5.6):

$$E_H = e^2/0.529,$$

где 0.529 – радиус атома водорода.

Потенциальная энергия равна $2E_H$. Таким образом:

$$2e^2/0.529 = 27.2 \text{ (эВ)}, \text{ а } e^2 = 14.38.$$

Подставив e^2 в уравнение 6.10, мы получаем: $3 \cdot 14.38/2R = 30.6$ эВ, где 30.6 эВ – это удвоенная энергия ($15.3 \cdot 2$) заряда одного гелиоподобного атома. Отсюда: $R = 0.705 \text{ \AA}$.

Зная радиус гелиоподобного атома, мы можем вычислить изменение как потенциальной энергии притяжения, так и потенциальной энергии отталкивания, так как мы знаем, что $(e^2/0.529) \cdot 2 = 13.6$ эВ (энергия 1 г-моль водорода): $e^2 = 14.4$ эВ. Получаем:

$$2e^2/R = 2 \cdot 14.4/0.705 = 40.8 \text{ эВ}; \quad e^2/2R = 10.2 \text{ эВ}.$$

Потенциальная энергия системы, где электрон удален из атома водорода (ион водорода), равна потенциальной энергии атома водорода: $2 \cdot 13.6 = 27.2$ эВ.

Т. е., когда электрон связан с нейтральным атомом водорода, потенциальная энергия притяжения электронов к ядру увеличивается на 13.6 эВ. С другой стороны, при введении дополнительного электрона в атом водорода энергия межэлектронного отталкивания увеличивается на 10.2 эВ. У первоначального атома водорода межэлектронного отталкивания не существует.

Получаем, что при добавлении электрона к атому водорода абсолютное значение потенциальной энергии увеличивается на 3.4 эВ ($13.6 - 10.2 = 3.4$). Потенциальная энергия 1 г-моль водорода равна 27.2 эВ (двойное значение энергии атомов водорода).

Энергия 1 г гелиоподобных атомов с зарядом, равным заряду атома водорода, в результате вычислений составляет 30.6 эВ ($27.2 + 3.4 = 30.6$). Согласно экспериментальным данным, потенциальная энергия равна 28.7 эВ:

$$(13.6 + 0.74) \cdot 2 = 28.7,$$

где 13.6 – это энергия атома водорода, а 0.74 – сродство атома водорода к электрону.

Процессы, протекающие посредством сил притяжения (камень, падающий на землю, электрон, стремящийся к ядру, и т. д.),

происходят спонтанно, с выделением энергии. И в соответствии с расчетами присоединение электрона к атому водорода происходит спонтанно, с выделением энергии. Т. е. атом водорода должен иметь положительное сродство к электрону. Это и наблюдается в эксперименте.

Теперь давайте посчитаем изменение потенциальной энергии при образовании связи электрона с атомом гелия. Вычисления, описанные выше, показывают, что изменение энергии системы во время присоединения электрона равно значению изменения потенциальной энергии, поделенному на 2. В соответствии с теоремой вириала половина потенциальной энергии системы равна энергии системы. Значит, при вычислении энергии системы, состоящей из электронов и ядер, нам не нужно вычислять кинетическую энергию электронов. Достаточно определить потенциальную энергию системы (т. е. расстояние между электронами и ядрами) и полученный результат разделить на 2. Для сравнения вычисленных и экспериментальных результатов мы определяем энергию ионизации всех электронов. В соответствии с вышесказанным сумма всех этих энергий равна энергии системы.

Согласно уравнению (6.1), энергия в 1 г-моль атомов с зарядом ядра в 2 протонных единицы и с 2 электронами, вращающимися вокруг ядра в одной плоскости, вычисляется по уравнению:

$$E_{\text{He}} = 13.6 (2 - 0.25)^2 \cdot 2$$

где 13.6 – это энергия атома водорода; 2 – заряд ядра атома гелия; 0.25 – поправка на межэлектронное отталкивание.

Аналогичным образом энергию 1 г-моль атомов с зарядом ядра в 2 протонных единицы и с 3 электронами, вращающимися вокруг ядра в одном кругу, можно вычислить по уравнению:

$$E_3 = 13.6 (2 - 0.577) \cdot 2 \cdot 3,$$

где 0.577 – это поправка на межэлектронное отталкивание (для трех электронов). См. книгу: «Как образуются химические связи и протекают химические реакции» (с. 42).

Результаты вычислений следующие:

$$E_{\text{He}} = 83.3 \text{ эВ}; \quad E_3 = 82.6 \text{ эВ}.$$

Таким образом, присоединение электрона приводит не к увеличению потенциальной энергии, а к ее снижению. Абсолютное значение энергии системы равно половине его потенциальной энергии. Присоединение одного электрона к атому гелия сопровождается снижением абсолютной величины потенциальной энергии и, следовательно, не должно происходить. Сродство атома гелия в соответствии с экспериментом меньше нуля.

Поэтому возможность присоединять или не присоединять электрон к атому определяется различиями в изменении абсолютных значений потенциальной энергии притяжения всех электронов к ядру и взаимного межэлектронного отталкивания. Если эта разница больше нуля, то электрон присоединится, а если меньше нуля, то нет.

Данные о сродстве атомов к электрону, приведенные в табл. 6.4, показывают, что для атомов 1-го, 2-го и 3-го периодов в таблице элементов, помимо атомов гелия (He), бериллия (Be), магния (Mg), неона (Ne) и аргона (Ar), сродство атомов к электрону выше нуля. При образовании связи электрона с атомами 2-го и 3-го периодов (кроме Be, Mg, Ne, Ar) наблюдается приращение энергии. Т. е. увеличение энергии притяжения во время присоединения электронов к ядру больше, чем увеличение энергии отталкивания.

В случае с атомами Be, Mg, Ne, Ar увеличение энергии притяжения во время присоединения электронов к ядру ниже, чем увеличение энергии межэлектронного отталкивания. Независимым подтверждением этого вывода является информация по ПЭИ для атомов 2-го и 3-го периодов, приведенная в табл. 6.2. Элементы отличаются зарядом ядра и количеством электронов, окружающих ядро.

Атом каждого последующего элемента имеет заряд ядра на один протон больше предыдущего, и количество электронов в электронной оболочке на один электрон больше, чем во внешней оболочке предыдущего.

Так, переход от одного элемента к следующему, например от натрия (Na) к магнию (Mg), можно изобразить схематически в виде двух последовательных процессов: сначала заряд ядра атома Na возрастает на одну протонную единицу и превращается в ядро Mg, затем электрон присоединяется к атому, который имеет заряд ядра в

12 протонных единиц и электронную оболочку с 11 электронами [оболочка атома натрия (Na)].

Значения ПЭИ атомов соответствуют выделенной энергии во время присоединения электрона к атому, заряд ядра которого увеличился на одну протонную единицу.

В табл. 6.4 приведены данные по сродству атомов к электрону, которые можно сравнить с ПЭИ. Например, для Na ПЭИ равна 498 кДж/моль, а сродство равно 117.2 кДж/моль. Таким образом, присоединение электрона к атому с зарядом ядра в 11 протонных единиц и окруженного 10 электронами происходит с выигрышем в энергии 498 кДж/моль. Присоединение электрона к атому с зарядом ядра в 11 протонных единиц и окруженного 11 электронами дает выигрыш в энергии примерно в 4 раза меньше (117.2 кДж/моль). Т. е. присоединение электрона к атому и одновременное увеличение заряда ядра резко увеличивает выигрыш в энергии.

При образовании химической связи количество электронов на внешних электронных оболочках атомов увеличивается на один электрон и, согласно расчету модели молекулы водорода H_2 , эффективные заряды связываемых атомов изменяются. Эффективные заряды связываемых ядер изменяются из-за притяжения заряженных ядер и в связи с увеличением количества электронов на внешних оболочках связываемых атомов.

Чтобы сравнить процесс образования связи с процессами присоединения электрона к атому без изменения заряда ядра атома и процесс присоединения электрона к атому при одновременном увеличении заряда его ядра на одну протонную единицу, мы должны оценить влияние связываемых атомов на эффективный заряд ядра и на притяжение ядер этих атомов, которое происходит при образовании связи.

Дополнительная сила притяжения электрона к ядру атома в молекуле водорода (сила, возникающая в результате притяжения ядра атома) равна проекции силы F_1 , притягивающей электрон к ядру, которая присоединяет тот же электрон к другому ядру (см. рис. 6.1). Значение этой проекции силы равно:

$$F_1 \cdot \cos 60^\circ = 0.5 F_1,$$

т.е. сближение ядер приводит к увеличению силы притяжения связывающих электронов к ядрам на 50 %, что равно увеличению эффективного заряда связываемых ядер на 0.5 протонных единицы.

С точки зрения выигрыша в энергии образование связи – это нечто вроде промежуточного процесса между присоединением электрона к нейтральному атому (измеренное сродство к электрону) и присоединением электрона к атому, заряд ядра которого увеличивается на 1 единицу.

Данные по сродству атомов к электрону и данные по ПЭИ позволяют выяснить точно, почему энергия связи в молекулах, приведенных в I группе табл. 6.3, значительно ниже, чем энергия связи в молекуле водорода.

Мы можем сказать, что когда на внешние оболочки Be и Mg вводится дополнительный электрон, энергия межэлектронного отталкивания увеличивается значительно больше, чем энергия притяжения электронов к ядру.

Согласно данным табл. 6.3, при переходе от лития (ПЭИ = 519 кДж/моль) к бериллию (ПЭИ = 900 кДж/моль) ПЭИ увеличивается на 400 кДж/моль, а при переходе от бериллия к бору (ПЭИ = 799 кДж/моль) выигрыш в энергии снижается до 100 кДж/моль.

Вспомним, что на внешней электронной оболочке бора имеется 3 электрона, а на внешней оболочке бериллия находятся 2 электрона. Когда электрон присоединяется к бериллию с одновременным увеличением заряда ядра на одну протонную единицу, связывающий электрон входит во внешнюю оболочку бериллия, при этом выигрыш в энергии будет на 100 кДж/моль меньше, чем при вхождении электрона во внешнюю оболочку лития (при переходе от лития к бериллию).

Таким образом, снижение выигрыша в энергии, когда электрон входит во внешнюю оболочку атома бериллия, можно оценить выше 100 и ниже 400 кДж/моль.

При образовании молекул Li_2 , Be_2 , B_2 два электрона входят во внешние оболочки связываемых атомов (по одному электрону в каждый атом). В случае с литием и бором, в соответствии с данными по сродству атомов к электрону, выделенная энергия составляет соответственно 77 и 32 кДж/моль для каждого из двух связываемых

атомов, и выделение энергии при образовании молекулы, соответственно, 154 и 64 кДж/моль.

В случае с бериллием, когда электрон входит во внешнюю оболочку этого элемента, в соответствии со сродством атомов к электрону, выигрыша энергии нет, наоборот, она даже теряется. Потеря энергии при образовании молекулы обычно составляет 100 или 200 кДж/моль.

Так как выигрыш в энергии во время образования молекулы водорода из атомов водорода с положительным (>0) значением сродства к электрону составляет 250 кДж/моль, то вполне понятно резкое уменьшение энергии связи у атомов с отрицательным сродством атома к электрону, указанное в табл. 6.4. Таким образом, хотя Li, Be, B не присоединяют электроны, они создают молекулы, т. к. увеличивается эффективный заряд ядер. Энергия связи в этих молекулах значительно ниже, чем в остальных молекулах.

В случае с инертными газами увеличение заряда ядра на одну протонную единицу и добавление электрона не компенсирует увеличение силы межэлектронного отталкивания. Объяснением аномально низкой энергии связи у элементов II и VIII групп таблицы элементов может служить независимое полуколичественное доказательство того факта, что при образовании ковалентных связей оба связывающих электрона входят во внешние оболочки связываемых атомов. Тот факт, что атомы группы II образуют более прочные связи по сравнению с инертными газами, также является доказательством того, что в процессе образования ковалентных связей эффективный заряд связываемых атомов увеличивается.

Теперь давайте ответим на вопрос, *почему энергия связи в двухатомных молекулах, показанных в табл. 6.1, а именно у молекул углерода (C_2), азота (N_2), кислорода (O_2) и т. д., в 1.5–2 раза больше, чем энергия связи в молекуле водорода.*

На внешних оболочках атомов углерода (C), азота (N) и кислорода (O) находятся соответственно 4, 5 и 6 электронов. Количество связей, которые образуют эти атомы, ограничивается количеством дополнительных электронов, которые могут войти во внешнюю оболочку при образовании связи. Таким образом, атомы углерода (C), азота (N) и кислорода (O) могут образовать соответственно 4, 3 и 2 химические связи. Соответственно, между

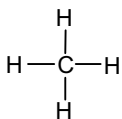
двумя атомами, приведенными в табл. 6.3, может образоваться не одна, а несколько химических связей, что предполагает гораздо больший выигрыш в энергии по сравнению с образованием одной связи у двухатомной молекулы, где связываемые атомы имеют по одному электрону на внешней оболочке.

Дополнительным подтверждением правильности этого объяснения являются данные по энергии связи у многоатомных молекул, где возможности для образования дополнительных связей между двумя атомами углерода (C), азота (N) и кислорода (O) сводятся к нулю за счет образования связи, например, с атомами водорода.

Экспериментальным путем было установлено, что энергия связи между атомами углерода в молекуле $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, атомов азота у молекулы $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ и атомов кислорода у молекулы $\text{HO}-\text{OH}$ в 1.5–2 раза меньше и близка к значению энергии связи в молекуле водорода.

Если атомы связаны одной химической связью, то такая связь называется *одинарной химической связью* или *общей химической связью*. Когда атомы связаны несколькими химическими связями (двойными или тройными), такие связи называются *кратными связями*.

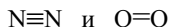
При описании химических структур одинарные связи показываются при помощи тире (–). Например, строение метана (CH_4) описывается формулой:



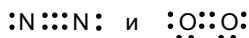
Каждое тире представляет собой пару связывающих электронов. Электронное строение метана описывается формулой:



Точки здесь означают связывающие электроны. Кратные связи, например у молекул азота (N_2) и кислорода (O_2), описываются структурными формулами:



и электронными формулами:



Здесь электроны между атомами являются связывающими, а те, что находятся как будто в стороне, – несвязывающими (не принимают участия в образовании связи).

Согласно электронным формулам азота N_2 и кислорода O_2 , в азоте после образования тройной химической связи с каждым из атомов остаются два несвязывающих электрона или 1 свободная электронная пара. После образования двойной химической связи в кислороде у каждого из 2 атомов, связанных посредством двойной связи в молекуле O_2 , остаются две свободные электронные пары.

Теперь давайте рассмотрим вопрос, *почему энергия связи в некоторых из двухатомных молекул, состоящих из различных атомов, значительно больше, чем у других молекул, которые состоят из одинаковых атомов.*

Согласно экспериментальным данным (табл. 6.3), энергия связи в молекулах Na_2 и Cl_2 составляет соответственно 74 и 242 кДж/моль, в то время как энергия связи в молекуле NaCl равна 439 кДж/моль. У всех трех молекул (Na_2 , Cl_2 и NaCl) присоединение происходит за счет притяжения ядер атомов как натрия, так и хлора к электронной паре, вращающейся в плоскости, перпендикулярной к оси, соединяющей ядра атомов.

С этой точки зрения кажется вполне логичным, что общая энергия притяжения ядер атомов у Na и Cl к связывающей электронной паре должна иметь среднее значение между 74 и 242 кДж/моль (энергия притяжения двух ядер атомов Na и двух ядер атомов Cl соответственно к связывающей паре электронов).

Атомы натрия и хлора сильно различаются по их сродству к электрону. Как говорилось ранее, образование связи можно представить как двойной процесс, на первой стадии которого выигрыш в энергии получается за счет сродства атомов к электронам. С этой точки зрения выигрыш в энергии при формировании молекулы Cl_2 должен быть больше, чем при формировании молекулы NaCl на величину разницы их сродства к электрону.

Как мы уже отмечали при вычислении энергии связи в молекуле водорода, энергия связи (энергия, необходимая для того, чтобы

разделить молекулы на атомы) представляет собой сумму двух составляющих:

- 1) разница между электронной энергией молекулы водорода двух атомов водорода;
- 2) дополнительная энергия, расходуемая на нагрев неразделенных молекул.

Вторая составляющая вычисляется на основе первой, эти компоненты имеют близкие значения.

Рассчитывая первый компонент, мы вычисляем энергию молекулы, которая равна разнице между энергией притяжения ядер атомов водорода к связывающей паре электронов и суммой энергии отталкивания межэлектронных и межъядерных сил.

Для оценки энергии притяжения ядер к связывающим парам электронов, а также для оценки энергии межэлектронного отталкивания мы должны сначала узнать значение эффективного заряда связываемых ядер.

Электроны, окружающие атомы в молекулах (табл. 6.3), распределяются не по одному слою, как у атомов водорода (H) и гелия (He), а по нескольким слоям. Кроме того, внешние слои большинства атомов содержат более одного электрона. Энергия притяжения, присоединяющая электроны к ядрам атомов водорода в молекуле водорода, определяется зарядом ядер атомов водорода.

У атомов с более чем двумя электронами энергия притяжения связывающих электронов (в отличие от молекул водорода) определяется по разнице между энергией притяжения к ядрам атомов и энергией отталкивания связывающих электронов от тех электронов, которые не принимают участия в образовании связи.

Чтобы определить энергию межъядерного отталкивания, мы должны сначала определить эту энергию без учета наличия электронов, которые не принимают участия в образовании связи.

В расчете молекулы с атомами, имеющими более одного электрона, главным недостатком является невозможность точно оценить взаимодействие между электронами внешнего слоя и электронами, не принимающими участия в образовании связи в двухатомных молекулах.

Чтобы оценить влияние заряда ядра и несвязывающих электронов на энергию молекулы, а следовательно, и на энергию связи, мы

можем использовать экспериментальные данные по ПЭИ связываемых атомов и сродству атомов к электрону.

Для простоты мы можем использовать только данные по ПЭИ, поскольку значение сродства в среднем почти на порядок меньше, чем у ПЭИ, и поэтому рассмотрение данных по сродству едва ли окажет количественное влияние на оценку.

Мы знаем, что данные по ПЭИ атомов (табл. 6.4) показывают энергию, необходимую для того, чтобы оторвать один электрон от атома. У многоэлектронного атома энергия, необходимая для того, чтобы оторвать электрон от атома, равна разнице между энергией притяжения этого электрона к ядру и суммарной энергией отталкивания этого электрона от всех остальных электронов в атоме.

Мы также знаем, что в образовании химических связей принимают участие два электрона (по одному от каждого атома). При вычислении энергии молекулы нас интересует энергия притяжения ядер к связывающим электронам.

Как уже упоминалось в разделе 5, энергия ионизации у водородоподобного атома (с одним ядром и одним электроном) пропорциональна квадрату заряда ядра. Отношение между энергией, ионизацией и зарядом ядра можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{ionHA}} = E_{\text{ionH}} Z^2,$$

где E_{ionHA} и E_{ionH} – энергии ионизации у водородоподобного атома и у атома водорода; Z – заряд ядра в протонных единицах.

По этому уравнению мы можем вычислить значение Z :

$$Z = (E_{\text{ionHA}}/E_{\text{ionH}})^{0.5}. \quad (6.11)$$

В действительности, *энергия ионизации* – это энергия связи электрона с атомом.

Как уже указывалось выше, у многоэлектронных атомов ПЭИ также равна значению энергии связи электрона с атомом. В данном случае ПЭИ равна не энергии притяжения электрона к ядру атома, а разнице между энергией притяжения электрона к ядру и суммарной энергией отталкивания одного электрона от всех остальных (тех, что находятся на внутренней и внешней оболочках).

Для того чтобы оценить энергию молекул, состоящих из многоэлектронных атомов, необходимо оценить энергию связи

связывающих электронов с ядрами, заряд ядра многоэлектронного атома и энергию межэлектронного отталкивания связывающих электронов от всех остальных электронов в молекуле. В соответствии с вышесказанным становится ясно, что надо оценить энергию связи электрона с ядром и энергию межэлектронного отталкивания.

Чтобы определить энергию молекулы в соответствии с методами вычисления энергии молекулы водорода, мы должны определить заряды ядер атомов, связанных в молекулы. В случае с многоэлектронными атомами значения зарядов ядер, используемые при вычислениях, не являются действительными зарядами ядер этих атомов. В таких вычислениях следует использовать *эффективные заряды ядер* (положительные заряды, которые действуют на связывающую электронную пару).

Значение этих зарядов, как указывалось ранее, можно выразить уравнением. Аналогичным образом значение энергии межъядерного отталкивания, необходимое для оценки энергии молекулы, может быть также оценено с использованием *эффективного заряда* ядра с помощью уравнения:

$$E_{\text{rep eff}} = E_{\text{repH}_2} \cdot Z_{\text{eff1}} \cdot Z_{\text{eff2}},$$

где $E_{\text{rep eff}}$ – эффективная энергия межъядерного отталкивания в молекуле, состоящей из двух атомов; E_{repH_2} – энергия отталкивания у молекулы H_2 ; Z_{eff1} и Z_{eff2} – эффективные заряды ядер первого и второго атомов с учетом межъядерного отталкивания.

Учитывая все вышесказанное, энергию двухатомных молекул, состоящих из атомов и нескольких электронов, можно оценить как энергию одноэлектронных атомов или водородоподобных атомов с зарядом ядра, равным их эффективному заряду ядра.

Для определения изменения электронной энергии при образовании молекулы из однотипных атомов, так же как в случае с молекулой водорода, мы вычитаем энергию двух атомов из энергии молекулы и получаем, что эта энергия равна энергии связи в молекуле.

Как и в молекуле водорода, происходит уравнивание всех сил на перпендикулярных плоскостях и кругах, в которых вращаются электроны (равнодействующая всех сил равна нулю). Энергия молекулы равна энергии атома с зарядом Z в точке D (см. рис. 6.3).

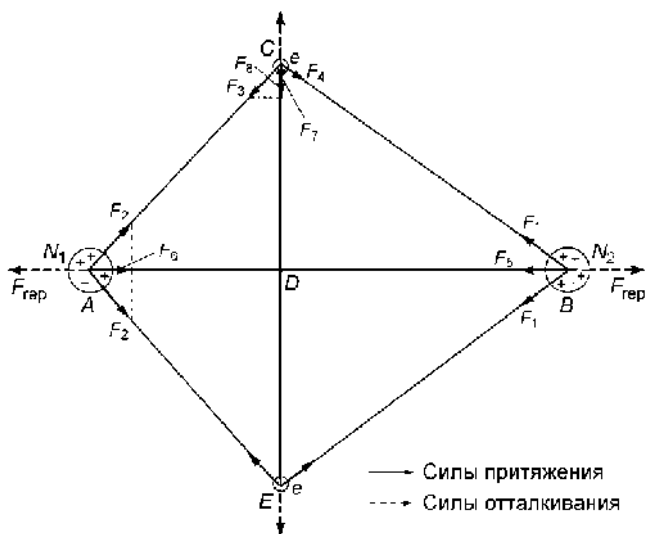


Рис. 6.3. Силы притяжения и отталкивания молекулы AB

$AD = x_1$; $BD = x_2$; $AB = 2b$; $CD = a$; N_1 и N_2 – заряды ядер; A и B – местонахождение ядер; C и E – местонахождение электронов

Еще раз отметим тот факт, что на самом деле никакого реального заряда в точке D нет. Связывающие электроны притягиваются к точке D за счет сил F_7 и F_8 , которые мы получили в результате проекции сил притяжения F_3 и F_4 , которые связывают электроны с ядрами посредством связывающих электронов.

Мы знаем, что энергия связи – это энергия, необходимая для разрушения молекулы. Поскольку молекула у нас имеется в начале процесса, а атомы – в конце, то нам необходимо затратить энергию, которая равна разнице между электронной энергией молекулы и электронной энергией атомов.

Молекула находится в равновесии (силы отталкивания между одинаково заряженными частицами уравновешены силами притяжения между разноименно заряженными частицами, как показано на рис. 6.1 и 6.3).

На рис. 6.3 F_5 и F_6 – проекции сил притяжения ядер F_1 и F_2 электронов на ось, соединяющую эти ядра.

Силы притяжения между ядрами можно выразить в виде следующего уравнения:

$$F_{\text{геп}} = e^2 N_1 \cdot N_2 / (x_1 + x_2)^2. \quad (6.12)$$

Аналогичным образом сила притяжения электрона в точке D равна сумме сил F_7 и F_8 , которые являются проекциями сил F_3 , F_4 и F_e :

$$F_9 = F_8 + F_7 - F_e,$$

где F_8 и F_7 – это проекции сил F_3 и F_4 на ось BD , а F_e является суммой проекций сил отталкивания электрона C от других электронов.

Эти силы рассчитываются по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} F_7 &= F_4 \cos(\angle DCB) = F_4 \cdot a / (a^2 + x_2^2)^{0.5} = \\ &= e^2 N_2 a / [(a^2 + x_2^2)(a^2 + x_2^2)^{0.5}], \\ F_8 &= e^2 N_1 a / [(a^2 + x_1^2)(a^2 + x_1^2)^{0.5}], \end{aligned}$$

$$F_9 = e^2 N_1 a / [(a^2 + x_1^2)(a^2 + x_1^2)^{0.5}] + e^2 N_2 a / [(a^2 + x_2^2)(a^2 + x_2^2)^{0.5}] - F_e,$$

$$F_9 = (e^2/a^2) \{ [N_1 \{(x_1/a)^2 + 1\}^{-3/2} + N_2 \{(x_2/a)^2 + 1\}^{-3/2}] - F_e/(a^2/e^2) \}, \quad (6.13)$$

где F_e – это сумма проекций сил отталкивания электрона C от остальных электронов.

Введя F_0 и S_n следующим образом: $F_9 = (e^2/a^2)F_0$, а $F_e = (e^2/a^2)S_n$, мы получаем: $F_0 = [N_1 \{(x_1/a)^2 + 1\}^{-3/2} + N_2 \{(x_2/a)^2 + 1\}^{-3/2}] - S_n$.

С одной стороны, согласно закону Кулона, $F_9 = e^2 \cdot Z/a^2$ (где Z – это эффективный заряд у точки D в протонных единицах). С другой стороны, мы имеем: $F_9 = e^2 F_0/a^2$, т. е. $Z = F_0$. Для сил F_5 и F_6 мы имеем:

$$F_5 = e^2 N_2 \cdot x_2 / [(a^2 + x_2^2)(x_2^2 + a^2)^{0.5}] = e^2 N_1 \cdot N_2 / (x_1 + x_2)^2, \quad (6.14)$$

$$F_6 = e^2 N_1 \cdot x_1 / [(a^2 + x_1^2)(x_1^2 + a^2)^{0.5}] = e^2 N_1 \cdot N_2 / (x_1 + x_2)^2. \quad (6.15)$$

Уравнения (6.14) и (6.15) основаны на равенстве сил притяжения ядер к точке D (F_5 и F_6) и сил отталкивания между ядрами, когда они находятся в равновесии. У нас есть три неизвестные: x_1 , x_2 и a .

Для решения этой системы мы должны иметь третье уравнение, которое составляется на основе теоремы вириала. Из этой теоремы мы знаем, что расстояние a обратно пропорционально заряду Z или F_0 .

Коэффициент пропорциональности можно легко определить, поскольку мы знаем расстояние и заряд Z атома водорода. Межэлектронная сила отталкивания (S_n) может быть рассчитана по формуле, которую мы продемонстрируем ниже. Таким образом, мы имеем систему трех уравнений с тремя неизвестными:

$$e^2 N_1 n x_1 / (x_1^2 + a^2) (x_1^2 + a^2)^{0.5} = e^2 N_1 N_2 / (x_1 + x_2)^2, \quad (6.16)$$

$$e^2 N_2 n x_2 / (x_2^2 + a^2) (x_2^2 + a^2)^{0.5} = e^2 N_1 N_2 / (x_1 + x_2)^2, \quad (6.17)$$

$$a = R/F_0, \quad (6.18)$$

n – количество связываемых электронов; R – радиус Бора, равный 1.

$$F_0 = N_1 [(x_1/a)^2 + 1]^{-3/2} + N_2 [(x_2/a)^2 + 1]^{-3/2} - S_n. \quad (6.19)$$

Лучший способ решить эту систему – программный способ. Программу для ее решения составил Александр Санин. Эту программу можно бесплатно получить по электронному адресу: Victor_Gankin@hotmail.com (критические материалы и предложения приветствуются).

В соответствии с вышесказанным $F_0 = Z$ (где Z – эффективный заряд в точке D в протонных единицах), т. е. энергия молекулы равна энергии атома с зарядом ядра $Z - S_n$ и с n электронами в случае, когда электроны вращаются вокруг ядра в одном круге. Когда количество связывающих электронов составляет $n = 2$, энергия молекулы равна энергии гелиоподобного атома с зарядом ядра $Z - 0.25$.

Теперь давайте рассчитаем эту энергию. Энергия систем с различными зарядами ядер экспериментальным путем определена как сумма двух последних энергий ионизации для каждого из элементов, перечисленных после гелия (табл. 6.2). Атомы типа гелия можно представить в виде схемы с электронами, расположенными по обе стороны ядра.

Согласно этой системе, три силы действуют по прямой линии, которые можно легко суммировать. Каждый электрон находится под влиянием силы, которая равна силе притяжения ядром минус сила отталкивания. Электростатические силы прямо пропорциональны зарядам и обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними, что представлено следующим уравнением:

$$F = q_1 \cdot q_2 / R^2. \quad (6.20)$$

Теперь рассчитаем общую силу, действующую на каждый электрон в гидрид-ионе. Сила отталкивания между электронами составляет 0.25 от силы притяжения электронов ядром, т. е. сила притяжения каждого электрона к ядру составляет 0.75 силы, которая существовала бы, если бы не было второго электрона.

Система, с известным зарядом, содержащая один электрон, определяется уравнением:

$$E_n = E_H \cdot Z_n^2. \quad (6.21)$$

где E_n – это энергия атома с зарядом Z ; E_H – энергия атома водорода.

Энергию гелиоподобных атомов можно вычислить при помощи уравнения:

$$E_n = E_H (Z_n - 0.25)^2 \cdot 2. \quad (6.22)$$

Рассчитанное значение энергии умножается на 2, так же как и при вычислении энергии связи в молекуле водорода. Подсчет дает: связывающая энергия молекул Na_2 , NaCl и Cl_2 составляет соответственно 100, 640 и 240 кДж/моль.

Таким образом, на основании модели, подобной той, что использовалась для расчета молекулы водорода, связывающая энергия в молекуле хлористого натрия (NaCl) гораздо больше, чем у молекул Na_2 и Cl_2 , что соответствует зависимости, найденной экспериментальным путем. Напомним, что в соответствии с экспериментом энергия связи в молекулах Na_2 , NaCl и Cl_2 составляет соответственно 74, 439 и 242 кДж/моль.

Совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей (ранее считавшееся парадоксальным) подтверждает, что при образовании связи в молекулах, состоящих из атомов с существенно различным ПЭИ (как, например, NaCl), связь происходит так же, как в молекуле водорода.

В ходе вычислений расстояний между ядрами и плоскостями, где вращается пара связывающих электронов, было установлено, что, в отличие от молекул водорода и других двухатомных молекул, состоящих из атомов с близкими ПЭИ, в случае, когда ПЭИ значительно различаются, ядра атомов с большей ПЭИ расположены ближе к центру круга, где вращаются связывающие электроны, чем у

ядер атомов с меньшей ПЭИ. Например, ядро атома натрия (Na) в молекуле NaCl находится на расстоянии в два раза больше, чем ядро атома хлора (Cl).

Согласно электростатике, ядра с большим зарядом (т. е. с большей ПЭИ) должны притягиваться к паре связывающих электронов легче, чем ядро атома с меньшей ПЭИ.

Близость ядра атома (с большой ПЭИ) к связывающим электронам дает больший выигрыш в энергии и, следовательно, большую энергию связи. Для двухатомных молекул, состоящих из атомов с различающимися ПЭИ, наблюдается увеличение энергии связи при увеличении разницы ПЭИ у атомов.

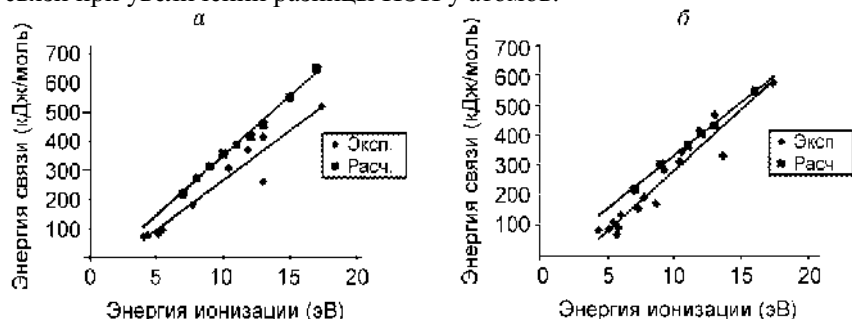


Рис. 6.4. Зависимость энергии связи соединения Na–X (а) и Li–X (б) от энергии ионизации X

Чтобы проверить этот вывод, была построена зависимость энергии связи для ряда двухатомных молекул. Для сравнения экспериментальные и расчетные зависимости приведены на одном рисунке (рис. 6.4, а и б).

Как видно, энергия связи линейно возрастает с увеличением разницы в ПЭИ атомов в двухатомной молекуле как по экспериментальным, так и по расчетным данным. Рис. 6.4 показывает, что эта модель верна не только качественно, но и полуколичественно.

Теперь перейдем к группе IV табл. 6.3.

В ходе вычисления как атомов, так и молекул во внимание принималось только электростатическое (кулоновское) взаимодействие. Расхождение результатов вычисления и

экспериментов (менее 1 %) доказывает, что электростатическое взаимодействие представляет собой определяющую компоненту.

Двухатомные молекулы в группе IV (табл. 6.3) отличаются друг от друга только эффективным зарядом ядра. Так, согласно расчетам с использованием уравнения (6.11), эффективный заряд ядра атома натрия равен 0.61:

$$(5.14/13.6)^{0.5} = 0.61,$$

где 5.14 и 13.6 (эВ) – это ПЭИ соответственно натрия и водорода.

Аналогичным образом получаем, что эффективный заряд ядра атома хлора равен 1:

$$(13.01/13.6)^{0.5} \approx 1.$$

Ядра связывает одна пара электронов, вращающихся между ядрами. Согласно закону Кулона, при увеличении эффективного заряда ядра происходит увеличение как силы притяжения электронов к ядрам, так и межэлектронного и межъядерного отталкивания.

Т. е. ожидаемая зависимость энергии связи от эффективного заряда ядра для молекул, приведенных в группе IV, определяется разницей между увеличением энергии межъядерного отталкивания и энергией притяжения, связывающей электроны с ядрами.

Если при увеличении эффективного заряда ядра рост энергии межъядерного отталкивания выше, чем увеличение притяжения электрона к ядру, то следует ожидать уменьшения энергии связи с увеличением эффективного заряда ядра, или, что то же самое, с ростом ПЭИ связывающих атомов, и наоборот.

На рис. 6.5 и 6.6 показана зависимость энергии связи от ПЭИ атомов, составляющих эти молекулы.

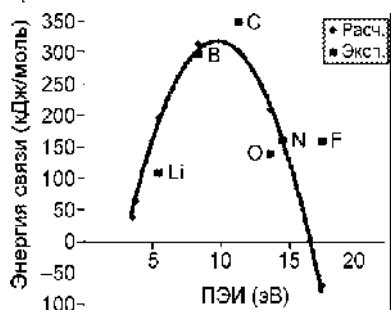


Рис. 6.5. Расчетная зависимость и экспериментальные данные по энергии связи молекулы X–X от ПЭИ атома X (для элементов второго периода)

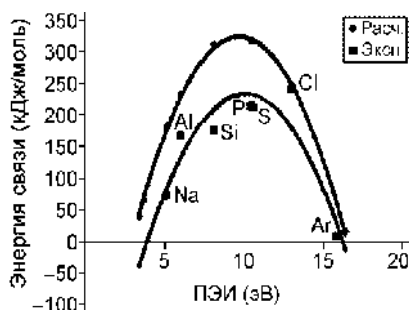


Рис. 6.6. Экспериментальные данные и расчетная зависимость энергии связи молекулы X–X от ПЭИ атома X (для элементов третьего периода)

Предполагалось, что энергия связи и ПЭИ (обе определяемые электростатическим взаимодействием) коррелируют между собой. Однако зависимость энергий имеет форму параболы. Т. е., когда ПЭИ увеличивается с 5 до 11 эВ [от лития (Li) к углероду (C)], увеличивается энергия связи, а при дальнейшем увеличении ПЭИ с 11 до 20 эВ энергия связи уменьшается.

Согласно экспериментальным данным, энергия связи атомов также увеличивается в интервале с 5 до 11 эВ, но при дальнейшем увеличении ПЭИ от 11 до 16 падает до 0.

Очередное совпадение экспериментальной и расчетной зависимостей говорит о корректности объяснений природы химической связи.

Рассчитаем энергию молекулы водорода таким образом, как мы это делали для атома. Здесь энергия молекулы также приравнивается к сумме ее электронных энергий (см. рис. 6.1).

В отдельных случаях для решения системы уравнений (6.16)–(6.18) можно использовать аналитический метод. Давайте рассмотрим один из таких случаев, когда заряды N_1 и N_2 равны. Тогда $x_1 = x_2 = b$ и

$$F_0 = N_1 [(x_1/a)^2 + 1]^{-3/2} + N_2 [(x_2/a)^2 + 1]^{-3/2} - S_n. \quad (6.19)$$

Это равенство превращается

в:

$$F_0 = 2N_1 [(b/a)^2 + 1]^{-1.5} - S_n. \quad (6.23)$$

Чтобы решить это уравнение, необходимо знать соотношение b/a и S_n ; b/a определяется из уравнения (6.16):

Рис. 6.1. Силы притяжения и отталкивания в молекуле АВ

$AD = x_1$; $BD = x_2$; $AB = 2b$; $CD = a$; N_1 и N_2 – заряды ядра

$$e^2 N_1 n x_1 / (x_1^2 + a^2) (x_1^2 + a^2)^{0.5} = e^2 N_1 N_2 / (x_1 + x_2)^2.$$

Если мы заменим $x_1 = x_2 = b$, то получаем:

$$n N_1 x_1 / (x_1^2 + a^2) (x_1^2 + a^2)^{0.5} = N_1 N_1 / (x_1 + x_1)^2$$

или:

$$n x_1 / (x_1^2 + a^2)^{0.5} = N_1 / 4 x_1^2.$$

Если мы заменим $x_1 = b$, то получим:

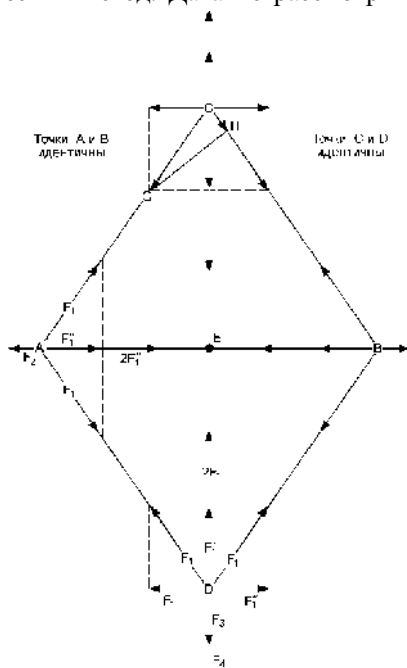
$$n b / (b^2 + a^2)^{1.5} = N / 4 b^2,$$

$$4 n / N = (b^2 + a^2)^{1.5} / b^3.$$

Возводим обе части в квадрат и получаем:

$$(4 n / N)^2 = (b^2 + a^2)^3 / b^6 = (1 + a^2 / b^2)^3.$$

Извлечем кубический корень из каждой части равенства:



$$(4n/N)^{2/3} = (b^2 + a^2)/b^2 = 1 + a^2/b^2; \quad a^2/b^2 = (4n/N)^{2/3} - 1$$

или:

$$(b/a)^2 = 1/[(4n/N)^{2/3} - 1].$$

Добавим к каждой части равенства по 1 и получим тогда:

$$(b/a)^2 + 1 = 1/[(4n/N)^{2/3} - 1] + 1 = (4n/N)^{2/3}/[(4n/N)^{2/3} - 1].$$

После подстановки $(b/a)^2 + 1$ в уравнение (6.23)

$$F_0 = 2N[(b/a)^2 + 1]^{-1.5} - S_n$$

получаем:

$$\begin{aligned} F_0 &= 2N \{ (4n/N)^{2/3} / [(4n/N)^{2/3} - 1]^{-1.5} \} - S_n = \\ &= 2N [(4n/N)^{2/3} - 1] / [(4n/N)^{2/3}]^{-1.5} - S_n = \\ &= 2N / (4n/N) [(4n/N)^{2/3} - 1]^{1.5} - S_n = \\ &= 2N^2 / 4n \cdot [(4n/N)^{2/3} - 1]^{1.5} - S_n = \\ &= (N^2 / 2n) \cdot [(4n/N)^{2/3} - 1]^{1.5} - S_n, \\ F_0 &= (N^2 / 2n) \cdot [(4n/N)^{2/3} - 1]^{3/2} - S_n. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Итак, аналитическое решение найдено.

Расчетная зависимость энергии одинарной связи от ПЭИ связываемых атомов представляет собой параболу. На рис. 6.5 и 6.6 помимо кривой зависимости энергии связи от ПЭИ связываемых атомов, выведенной с помощью расчетов, изображена кривая зависимости, полученная экспериментально.

Сравнение двух кривых показывает, что обе зависимости представляют собой параболы. Совпадение наблюдается не только в форме кривых (параболы), но также и в максимумах обеих кривых (максимальные значения энергии связи), которые соответствуют ПЭИ связываемых атомов, т. е. 10 эВ (согласно расчету) и 12 эВ (по эксперименту).

Определенная опытным путем и полученная в результате расчета минимальные энергии связи достигают близких значений

при близких ПЭИ связываемых атомов. Это является экспериментальным фактом, подтверждающим верность теории.

Интересно отметить, что энергия связи, согласно обеим кривым, равняется нулю в том случае, когда ПЭИ связываемых атомов больше 17 эВ. ПЭИ атома гелия (He) равна 24.6 эВ; энергия атома неона (Ne) – 21.6 эВ. Т. е. эти атомы, в соответствии с найденными зависимостями, не формируют стабильных молекул типа He_2 и Ne_2 .

Ранее мы указывали, что эти атомы не формируют стабильных молекул такого типа потому, что они не присоединяют электроны на внешний электронный слой (оболочку), даже когда заряд ядра увеличивается на 1 протонную единицу. Т. е. эти элементы как бы вдвойне инертны с точки зрения образования связей.

Таким образом, параболическая зависимость энергии одинарной связи (где связаны идентичные атомы) от ПЭИ связываемых атомов не опровергает теорию химических связей, а скорее, является одним из убедительных экспериментальных факторов, подтверждающих правильность этой теории.

6.5. ДЛИНА СВЯЗИ*

Длина связей была определена экспериментально для огромного числа молекул. В большинстве случаев чем больше энергия связи, тем меньше длина связи.

Энергии связей для молекул NaF, NaCl и NaBr из табл. 6.2 составляют 476, 412 и 368 кДж/моль соответственно. Длины связей в этих соединениях будут соответственно 1.9, 2.3 и 2.5 Å. В этом случае зависимость между энергией связи и длиной связи выражается ожидаемой закономерностью: чем сильнее связь, тем она короче; чем сильнее атомы притягиваются друг к другу, тем короче расстояние между ними. Аналогично энергии связей Li–Li, Na–Na, K–K составляют 110, 72 и 49 кДж/моль, тогда как длины связей Li–Li, Na–Na, K–K равны 2.7, 3.08, и 3.9 Å соответственно. Энергия одинарной связи C–C составляет 347 кДж/моль, в то время как ее длина равна 1.54 Å, т. е. меньше, чем длина связи Li–Li, энергия которой равна 110 кДж/моль.

Однако для некоторых молекул (табл. 6.2) эта ожидаемая зависимость меняется на противоположную (парадоксальную) зависимость, что требует объяснения ПОЧЕМУ.

Согласно экспериментальным данным, энергии связей C–C, Cl–Cl и F–F составляют 347, 239 и 158 кДж/моль, тогда так длины связей в ряду C–C, Cl–Cl, F–F равны 1.54, 2 и 1.4 Å соответственно. Сначала длина связи увеличивается (C–C, Cl–Cl), а затем уменьшается (Cl–Cl и F–F).

Эта аномалия не является случайностью. На рис. 6.7 мы видим определенные экспериментально зависимости длины одинарных связей от ПЭИ для элементов 2-го и 3-го периодов.

Кривая на рис. 6.7 показывает, что длины одинарных связей в молекулах типа $\text{Li}_2\text{--F}_2$ и $\text{Na}_2\text{--Cl}_2$ уменьшаются с увеличением ПЭИ связываемых атомов. В соответствии с ранее приведенной зависимостью, энергия одинарной связи между идентичными атомами в элементах 2-го и 3-го периодов зависит от ПЭИ связываемых атомов и выражается параболой.

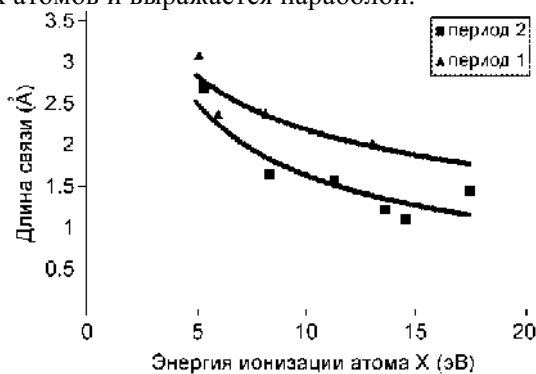


Рис. 6.7. Зависимость длины связи в молекуле X–X от ПЭИ атома X для второго и третьего периодов (экспериментальные данные)

В процессе увеличения ПЭИ к середине периодов энергия связей увеличивается, после чего с дальнейшим ростом ПЭИ связываемых атомов энергия уменьшается (см. рис. 6.5 и 6.6).

Из-за того что длина связи уменьшается, когда увеличивается энергия связи, ожидалось, что зависимость длины связей от ПЭИ

также должна бы выражаться параболой (кривой с максимумом). Однако, согласно экспериментальным данным, кривая зависимости длины связи от ПЭИ является гиперболой.

Эксперимент показывал, что длины связей уменьшались с ростом ПЭИ связываемых атомов. Эта закономерность может считаться парадоксальной только на основании простого логичного качественного умозаключения: *чем сильнее связь, тем ближе атомы друг к другу*.

Такое умозаключение оказалось несостоятельным для экспериментальных зависимостей. Эти зависимости качественным образом противоречат основным принципам теории образования химических связей. Однако наполовину количественная оценка ожидаемых зависимостей на базе решения системы алгебраических уравнений показала, что кажущиеся парадоксальными зависимости в действительности закономерны и логичны. Так же как и в предыдущих случаях, решая систему уравнений (6.16)–(6.18), мы можем вычислить для каждого случая ожидаемые зависимости длин связей от ПЭИ связываемых атомов. Результаты вычислений приведены на рис. 6.8.

Расчеты показывают, что зависимость длины связи от ПЭИ, так же как и в эксперименте, выражается гиперболой.

В соответствии с вычислениями, сделанными посредством тех же уравнений, зависимость энергии связи от ПЭИ связываемых атомов является параболой. Следовательно, рассматриваемые зависимости энергии связи и ее длины от ПЭИ (которые на первый взгляд казались парадоксальными по отношению друг к другу и к теории) в результате их полуколичественной оценки на основании решения системы уравнений (более фундаментальный подход со второго взгляда) совпали.

Таким образом, если с первого взгляда казалось, что они противоречат здравому смыслу, на второй взгляд они стали убедительным доказательством корректности теории химических связей.

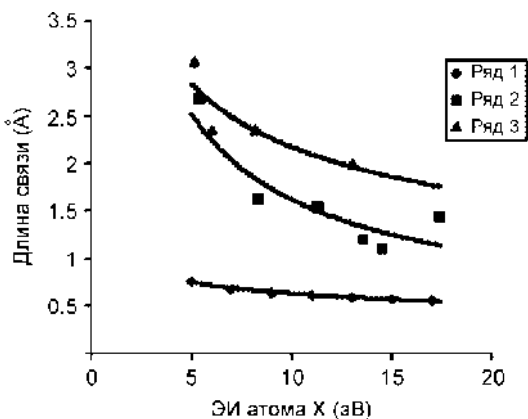


Рис. 6.8. Зависимость длины связи в молекуле X–X от ЭИ атома X для второго и третьего периодов (1 – расчетный ряд и экспериментальные данные для 2 и 3 периодов)

Изучив материал, приведенный в разделах 5 и 6, мы узнали о структуре атомов и простых молекул. Мы поняли, почему атомы соединяются в молекулы и как определить, какую энергию необходимо передать двухатомной молекуле для того, чтобы разделить ее на атомы.

На рис. 6.8 представлены три кривые. Все три кривые являются гиперболами, хотя и сильно отличаются по абсолютным значениям. Например, в случае молекулы хлора (Cl_2) ($\text{ЭИ}_{\text{Cl}} = 13.0$) значение, полученное экспериментальным путем, в 3.4 раза больше значения, определенного с помощью расчетов.

Это несоответствие имеет простое объяснение. Как уже указывалось, в ходе вычислений предполагалось, что атомы X в молекуле X–X подобны водороду, т. е. имеют только один электрон, вращающийся в одном-единственном слое. Энергия ионизации этого электрона, согласно принятому предположению, равнялась энергии ионизации атома X в молекуле X–X.

В действительности атомы всех периодов (кроме 1-го – водорода и гелия) содержат внутренние электронные слои. Расстояние между ядром и электроном в водородоподобном атоме хлора в 3.4 раза больше, чем в атоме водорода.

Согласно этой модели, все расстояния, определенные в ходе вычислений, пропорциональны расстоянию между ядром и электроном, т. е. расстояния между ядрами и связывающими электронами (c), между ядрами ($2b$) и между электронами в молекулах Cl_2 – в 3.4 раза больше, чем в молекуле H_2 .

Производя вычисления для двухатомных молекул с идентичными атомами или с атомами, имеющими одинаковое количество электронных слоев (атомами одного периода), следует ожидать близких результатов между расчетной и экспериментально полученной зависимостями энергий связи от ЭИ (энергии ионизации) так, как мы видим на рис. 6.8.

С другой стороны, может быть непонятно, как образуются молекулы вида HF , HCl (где атомы водорода связаны с атомами других периодов). В этих атомах, как уже говорилось выше, расстояние между электроном и ядром (при близких энергиях ионизации) было более чем в 3 раза больше расстояния между ядром и электроном в атоме водорода. Это означает, что в соответствии с моделью молекулы HF , HBr , HCl не могут быть образованы. Однако известно, что эти молекулы стабильны, следовательно, вопрос образования таких молекул в рамках данной модели расценивается как парадокс. Действительно, радиус круга (a), по которому связывающие электроны вращаются в молекуле HCl , должен быть, с одной стороны, равным радиусу круга, по которому связывающие электроны вращаются в молекуле H_2 , и в то же время радиус молекулы Cl_2 должен быть в 3 раза больше.

При ответе на этот вопрос в первом приближении ожидалось, что круг, по которому вращаются связывающие электроны, а соответственно, все геометрические параметры молекулы (a , $2b$ и c) должны быть усреднены, т. е. больше, чем в H , и меньше, чем в Cl .

Таким образом, в молекуле HCl связанные электроны находятся дальше от атома водорода, чем в молекуле H_2 , и ближе к ядру в атоме хлора, чем в молекуле Cl_2 . Мы предполагаем, что изменение расстояний является причиной аномальных зависимостей энергий связи от энергии ионизации.

Сравнение расчетной и полученной экспериментально зависимостей для соединений водорода с элементами 2-го и 3-го

периодов (рис. 6.9) демонстрирует, что (в отличие от всех ранее приведенных случаев, здесь расчетная и экспериментально полученная зависимости не совпадают) эти зависимости действительно являются аномальными.

В первом приближении аномальное увеличение расстояния между ядром и электроном атома водорода (при соединении атома водорода с элементами 2-го и 3-го периодов) можно представить себе как присоединение атома водорода с зарядом в одну протонную единицу и сильно удаленным от ядра электроном, т. е. атома водорода, который имеет меньшую энергию ионизации (по сравнению с нормальным атомом).

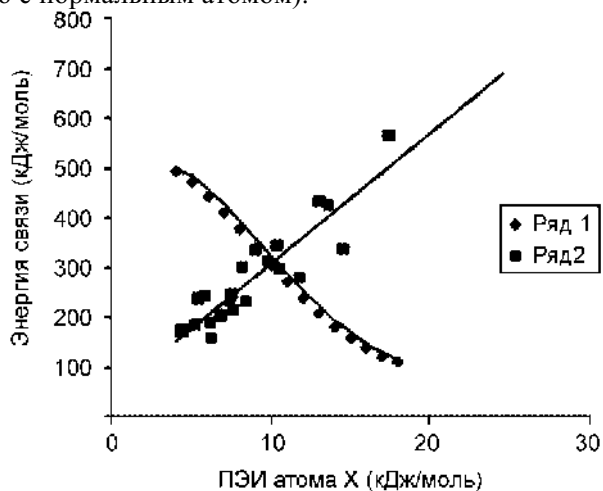


Рис. 6.9. Зависимость энергии связи соединения Н-Х от ПЭИ атома Х (расчетные – 1 и экспериментальные данные – 2)

С другой стороны, связывающие электроны, расположенные ближе к атому хлора, чем в молекуле Cl_2 , вызывают увеличение энергии ионизации атома хлора. Уменьшение атома водорода (увеличение расстояния между водородом и связывающими электронами) связано с затратой энергии, в то время как приближение связывающих электронов к атому хлора связано с приростом энергии, который компенсирует ее потерю.

Разница между ПЭИ атомов Н и Cl (дипольный момент молекулы HCl) растет, когда увеличивается расстояние между связывающими электронами и атомом водорода и когда уменьшается расстояние между атомом хлора и связывающими электронами.

Для проверки правильности этой гипотезы мы вычислили зависимость энергии связи молекул Н–Х (где Х – это атом 2-го – 4-го периодов) от ПЭИ атома Х для двух вариантов энергии ионизации применительно к атому водорода: 8 и 6 эВ. Вычисленные зависимости показаны на рис. 6.10.

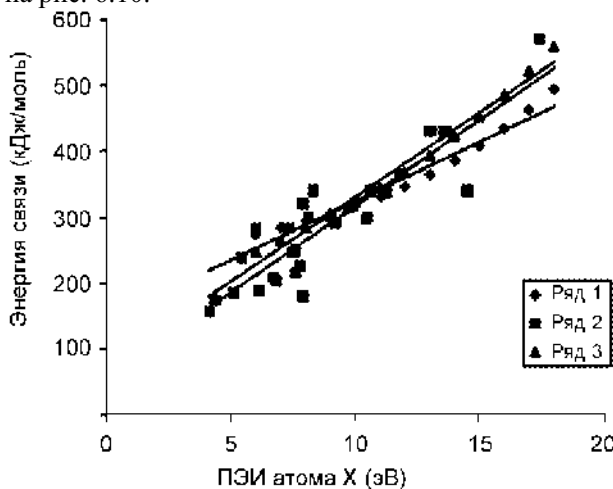


Рис. 6.10. Энергия связи в соединениях Н–Х от ПЭИ атома Х (1 – расчетная зависимость ПЭИ атома Н 8 эВ, 2 – экспериментальные данные, 3 – расчетная зависимость ПЭИ атома Н 6 эВ)

Совпадение расчетной и полученной опытным путем кривых и близость вычисленных и экспериментальных данных (энергия ионизации атома водорода, взятая для расчетов, менялась от 8 до 10 эВ) позволяет нам подтвердить корректность объяснения для аномальной зависимости энергии связи в двухатомных молекулах Н–Х от энергии ионизации атома Х.

Аномальные свойства молекулы Н–Х известны в химии с того времени, когда изучалась зависимость ионных ковалентных связей от первой энергии ионизации атомов А и В в молекулах А–В.

Основная часть двухатомных молекул была хорошо описана количественно с помощью зависимости, по которой чем больше разница в энергии ионизации атомов А и В в молекулах А–В, тем больше степень ионизации в молекулах А–В.

Степень ионизации была определена как отношение экспериментального значения дипольного момента молекулы к вычисленному. При расчете дипольного момента было сделано предположение о переходе одного электрона из атома А в атом В.

Так, к примеру, степени ионизации FCl и HBr имеют близкие значения – 11 % и 12 % соответственно (табл. 6.5). В то же время разница между энергиями ионизации атомов в молекуле FCl составляет 4.4 эВ, тогда как разница между энергиями ионизации атомов в молекуле HBr равна 1.8 эВ.

Степень ионизации в молекуле HBr (12 %) соответствовала энергии ионизации атома водорода при значении, меньшем приблизительно на 6 эВ, т. е. около 7.5 эВ.

Также в молекуле HI степень ионизации доходила до 5 %, когда разница в энергиях ионизации была около 3 эВ. Почти такая же степень ионизации, согласно табл. 6.5, достигается в молекулах BrCl (5 %) и ICl (6 %), где разница в энергиях ионизации составляет 1.2 и 2.5 эВ соответственно.

Так, энергия ионизации атома водорода в HI соответствовала энергии ионизации атома водорода (8–9.4 эВ), т. е. значениям, близким к тем, что были получены во время объяснения аномальной зависимости энергии связи от энергии ионизации связываемых атомов в молекуле H–X.

Зависимость степени ионизации от разницы энергий ионизации атомов А и В в молекулах А–В была определена для

ТАБЛИЦА 6.5

Зависимость степени ионизации от разницы энергий ионизации (РЭИ) атомов А и В в молекуле А–В

Молекула	РЭИ атомов (эВ)	Степень ионизации, %	Молекула	РЭИ атомов (эВ)	Степень ионизации, %

HI	3.15	5	HCl	0	17
BrCl	1.1	5	HF	4	41
ICl	2.5	6	KI	6	63
FCI	4.4	11	LiH	8	77
HBr	1.8	12	KF	13	83
FBr	6.4	15			

двух случаев: 1) когда $A = H$ и 2) когда $A \neq H$. При этом B никогда не равно H (см. рис. 6.11).

Изучение свойств соединений, содержащих водород, показало, что ионный характер связей с водородом почти такой же, как в случае, когда водород имеет энергию ионизации, равную 10 эВ, т. е. значению, близкому тому, что мы получили, объясняя причины аномальной зависимости энергии связи в молекулах $H-B$ с зависимостью от энергии ионизации связываемых атомов.

Одно и то же предположение было реализовано в опыте и в расчетной модели. Близкие результаты подтверждают корректность объяснения аномальных значений степени ионизации у ионных водородных соединений $H-B$ с большой разницей радиусов исходных атомов H и B .

Интересно вспомнить тот факт, что аномальная степень ионизации водорода упоминалась во многих учебниках с 1960-х по 1980-е годы. Однако в этих учебниках материал был дан без объяснения причин таких аномалий.

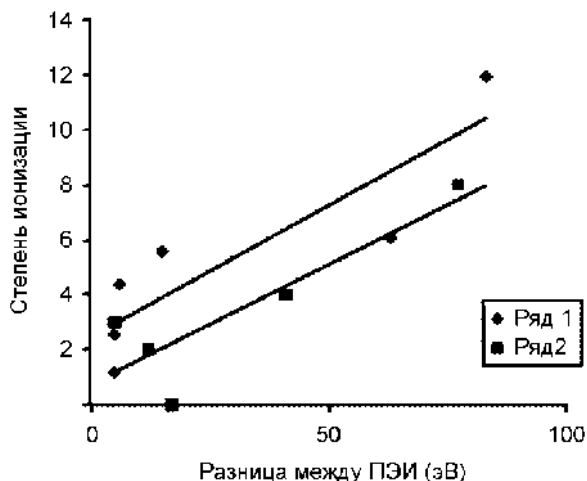


Рис. 6.11. Зависимость степени ионизации молекулы А-В от разницы ПЭИ атомов А и В:

1 – А ≠ Н; 2 – А = Н

Выводы

Известно, что атомы связываются в молекулы. Чтобы разорвать молекулу на атомы, следует сообщить ей энергию. Чтобы разбить молекулу водорода (H_2) на два атома, необходимо нагреть водород до температуры свыше 3000 К или израсходовать энергии более чем 400 кДж/моль.

При 3000 К ядра атомов водорода имеют энергию около 20 кДж/моль. Поскольку атомы не содержат никаких других частиц, кроме электронов, мы можем сделать вывод, что энергия, затраченная на то, чтобы разорвать молекулу на атомы, поглощается электронами.

Выигрыш энергии в процессе образования связей происходит, когда электроны молекулы начинают вращаться в поле объединенного положительного заряда связываемых атомов.

Энергии электронов пропорциональны квадрату зарядов ядра, а энергия отталкивания ядер пропорциональна зарядам в первой степени. Вот почему, когда атомы приближаются друг к другу до определенной точки, энергия системы уменьшается.

Когда из атомов формируется молекула, абсолютные значения кинетической и потенциальной энергии электронов возрастают. Выигрыш энергии обусловлен тем фактом, что увеличение потенциальной энергии в два раза больше, чем увеличение кинетической энергии электронов.

В процессе образования химической связи электроны вращаются вокруг большего положительного заряда и на меньшем расстоянии от этого заряда, что является причиной большей стабильности системы. Эта стабильность определяется энергией, которую нужно добавить системе для того, чтобы она распалась на составные части. В случае молекул и атомов это энергия, необходимая для распада этих систем на электроны и ядра.

В двухатомных молекулах положительно заряженные ядра связаны между собой кольцом электронов, вращающихся в плоскости, перпендикулярной оси, связывающей ядра. Для этой системы вычислены все основные параметры.

В результате вычислений было обнаружено:

1. Когда связанные атомы имеют одинаковую ПЭИ, плоскость вращения электронов находится на одном и том же расстоянии от связываемых атомов. Если ПЭИ атомов различны, плоскость вращения будет сдвинута к ядру атома с большей ПЭИ. В образовании химической связи принимают участие два электрона.

2. Оба связывающих электрона входят в оболочку обоих связываемых атомов.

3. В результате образования связи количество электронов во внешней оболочке связываемых атомов увеличивается на один.

4. Максимальное число электронов, которое может содержать внешняя оболочка, равно числу электронов во внешней оболочке благородного газа, ближайшего к этому элементу. Благородные газы не могут присоединять электроны во внешнюю оболочку, даже когда заряд ядра увеличивается на 1 протонную единицу; следовательно, они не могут образовывать ковалентные связи.

5. Таким образом, число ковалентных связей, которые может образовывать атом (валентность атома), определяется числом электронов во внешней оболочке данного атома (один электрон внешней оболочки тратится на образование одной связи) и

максимальным числом электронов, которое может содержать внешняя оболочка данного атома (количество электронов во внешней оболочке увеличивается на 1 единицу).

6.6. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

Как было указано выше, в процессе образования ковалентной связи связывающие электроны проникают во внешнюю оболочку связываемых атомов.

Во время образования ковалентной связи оба связывающих электрона проникают во внешние оболочки обоих связываемых атомов. Соответственно, количество электронов во внешних оболочках обоих атомов увеличивается на один электрон.

В случае создания двойных и тройных связей между атомами количество электронов во внешней оболочке связываемых атомов увеличивается на два или три электрона соответственно.

Если один атом, скажем, углерод (C), образует четыре связи с атомами водорода и хлора, то количество электронов во внешней оболочке атома углерода увеличится на четыре электрона. Т.е. увеличение количества электронов во внешнем слое в процессе образования химической связи не ограничивается количеством электронов, которые входят во внешний слой во время образования связи, а ограничивается только максимальным количеством электронов, которое может располагаться во внешнем слое.

Вспомним, что для элементов 2-го и 3-го периодов с числом электронов менее четырех количество ковалентных связей, которое может образовывать данный элемент, равно количеству электронов во внешней оболочке данного элемента. Так, например, литий (Li), бериллий (Be) и бор (B) могут образовывать 1, 2 и 3 ковалентные связи соответственно.

С другой стороны, для элементов этих периодов с числом электронов более четырех максимальное количество электронов, которое может входить во внешнюю оболочку данных элементов при образовании ковалентной связи, определяет количество ковалентных связей, которое может присоединить данный элемент.

Общее количество электронов, которое может располагаться во внешней оболочке элементов 2-го и 3-го периодов, равно 8. Следовательно, азот (N), кислород (O), фтор (F) и неон (Ne) с 5, 6, 7 и 8 электронами во внешней оболочке могут образовывать соответственно 3, 2, 1, 0 ковалентных химических связей.

У атомов натрия (Na), магния (Mg) и алюминия (Al) после образования максимального числа ковалентных связей, к примеру, после образования молекул NaF , MgF_2 , AlF_3 содержится соответственно 2, 4 и 6 электронов во внешней оболочке. Это доказывает, что внешние оболочки атомов содержат менее 8 электронов, т. е. они остаются ненасыщенными.

Тем не менее атомы азота (N), кислорода (O) и фтора (F) после образования 3, 2 и 1 ковалентной связи содержат 8 электронов во внешней оболочке, из которых связывающими являются: у азота (N) – 6 электронов; у кислорода (O) – 4 электрона; у фтора (F) – 2 электрона.

Атомы азота (N), кислорода (O) и фтора (F) в соединениях аммония (NH_3), воды (H_2O) и фторида водорода (HF) содержат соответственно 2, 4 и 6 электронов во внешних оболочках, которые не принимают участия в образовании химических связей, т. е. их считают *свободными*. Поскольку в образованных соединениях NH_3 , H_2O и HF во внешних оболочках атомов N, O и F находится 8 электронов, свободные, несвязывающие электроны не могут участвовать в образовании ковалентной связи из-за того, что внешняя оболочка этих атомов насыщена электронами.

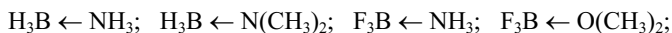
Атомы со свободными (несвязывающими) электронами являются донорами электронов при образовании химической связи.

Кто может быть их партнерами? С кем они могут образовать связь?

В первую очередь, конечно, те атомы, оболочки которых содержат менее 8 электронов. Атомы такого типа – в молекулах, образованных элементами 2-го и 3-го периодов (с числом электронов во внешнем слое менее 4); например, вспомним ранее отмеченные Na, Mg и Al в соединениях NaF , MgF_2 и AlF_3 . Внешние оболочки Na, Mg и Al в этих молекулах ненасыщенные, т. е. способны связывать электроны. Молекулы вида NaF , MgF_2 и AlF_3 являются хорошими

партнерами – акцепторами для таких электронов-доноров, как N, O и F, в молекулах, которые включают эти атомы.

Хорошо известны следующие устойчивые соединения:



Стрелочки ($\leftarrow$) здесь обозначают связи донор–акцептор.

Доноры (атомы N и O) в этих примерах отдают 2 электрона. Акцепторами являются B, Be и Al.

При образовании донорно-акцепторной (Д–А) связи атомы-акцепторы увеличивают число электронов в своих внешних оболочках на 2.

Согласно правилам образования Д–А связей, инертные газы могут образовывать Д–А связи как доноры пар электронов с атомами, имеющими 6 электронов. Таким образом, синтез XeO , XeO_2 и XeO_3 является опытным подтверждением этого теоретического предположения.

Не только нейтральные атомы и молекулы могут играть роль доноров электронов и акцепторов, но и положительно и отрицательно заряженные атомы и молекулы, т. е. *катионы* и *анионы*.

Так, например, аммиак (NH_3) и катион водорода (H^+) образуют катион $(\text{NH}_4)^+$, где один атом водорода связан с азотом за счет электронов азота. Анион (Cl^-) является донором пары электронов в ионах $(\text{ClO})^-$.

Энергия связи между Al и N в соединении $\text{Cl}_3\text{Al} \leftarrow \text{NH}_3$ составляет 165 кДж/моль, в то время как энергия ковалентной связи между Al и N – около 400 кДж/моль.

Молекула NaCl образована из атомов натрия и хлора. У хлора 8 электронов во внешней оболочке, тогда так у натрия только 2. Внешняя оболочка натрия не заполнена. С другой стороны, только 2 электрона из заполненной оболочки хлора принимают участие в образовании гетерополярной связи $\text{Na}-\text{Cl}$. Шесть электронов (3 пары) во внешней оболочке Cl не участвуют в образовании связи. Т. е. в случае молекулы NaCl натрий может связать еще 6 электронов, в то время как хлор может предложить 6 электронов для связывания.

Таким образом, одна молекула NaCl может связать другую молекулу NaCl с образованием димера Na₂Cl₂.

Молекула Na₂Cl₂ была получена экспериментальным путем, и измерена энергия ее образования $2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cl}_2$. Эта энергия равняется 186 кДж/моль (одна Д–А связь 93 кДж/моль). Энергия связи мономера NaCl равняется 410 кДж/моль, тогда так энергии связей Na–Na и Cl–Cl составляют соответственно 75 и 238 кДж/моль, т. е. Д–А связь намного слабее, чем ковалентная связь. Как правило, энергия Д–А связи равна $1/2$ энергии ковалентной связи.

Одной из главных причин сравнительно слабой Д–А связи является следующее. При вычислении энергии связи энергия электронов исходных атомов, принимающих участие в формировании связи, вычитается из рассчитанной энергии молекулы. Энергия ионизации двух несвязывающих электронов хлора в NaCl превышает сумму ПЭИ обоих атомов, натрия и хлора.

Таким образом, выигрыш в энергии (разница между энергиями электронов в разделенных и связанных посредством химических связей атомов) в случае Д–А связи меньше, чем энергия электронов в разделенных атомах.

6.7. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА СВЯЗЬ

Третий тип связи – это связь Ван-дер-Ваальса (ВВ). Экспериментальным путем было определено, что молекулы, в которых внешние оболочки всех атомов заполнены, скажем, молекулы азота (N₂), хлора (Cl₂), аммиака (NH₃) и атомы инертных газов: He, Ne и т. д., – также связываются друг с другом. Такие связи были названы в честь нидерландского физика Ван-дер-Ваальса. Это слабые МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ связи.

Опыт показал, что связи между атомами инертных газов существуют, но их длина (расстояние между ядрами) приблизительно в 2 раза больше, чем в случае ковалентной и Д–А связи; а энергия связи отличается более чем в 10 раз.

Как было установлено при расчете молекулы водорода, сближение ядер атомов водорода в ходе образования молекулы H₂ ведет к увеличению эффективного заряда (заряда ядер, влияющего на

связывающие электроны в молекуле) в 1.5 раза. Десятикратный спад энергии связи при увеличении расстояния в 2 раза обусловлен не только уменьшением кулоновского взаимодействия, но и уменьшением эффективного заряда ядер, которые нужно связать, с увеличением расстояния между ними.

6.8. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

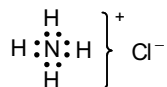
Атомы могут быть связаны друг с другом связями различного типа. Например, в твердых кристаллах атомы могут быть связаны ковалентными (полярными и неполярными) или координационными связями. В жидкостях и растворах атомы одновременно могут быть связаны водородными, координационными и ван-дер-ваальсовыми связями.

Известно, что когда атомы связываются друг с другом различного типа связями, то часто в результате этого процесса прочные связи становятся слабее, а слабые – сильнее. При этом изменяется длина связей: более короткие и, соответственно, более прочные связи удлиняются, а более длинные, наоборот, укорачиваются.

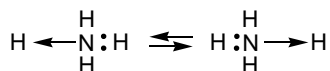
Ван-дер-ваальсовы связи являются слабыми и длинными (длина $\approx 3 \text{ \AA}$, а энергия $\approx 3 \text{ кДж/моль}$). Энергия донорно-акцепторных связей в два-три раза меньше энергии ковалентной связи. Для разрыва двойной связи нужно затратить примерно в два раза больше энергии, чем для разрыва одинарной связи между теми же атомами. При этом длина одинарной связи больше, чем двойной и тройной; например, длина одинарной и двойной связей между атомами углерода составляет 1.54 и 1.34 $\text{\AA}$ соответственно. При одновременном присутствии связей обоих типов в одной молекуле наблюдается тенденция к их выравниванию. Так, в молекуле бутадиена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$ длина одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ равна 1.46, а двойной – 1.36 $\text{\AA}$.

В чем же природа этого явления? Мы объясняем его электронно-ядерной изомеризацией. Электроны в молекулах движутся не только в пределах энергетического минимума (энергетической ямы), который определяет электростатическую составляющую химической связи, но и вдоль молекулы с большей скоростью, переходя от одного ядра к другому и обратно. Это доказано экспериментально.

Возьмем, например, хлорид аммония:



в нем катион аммиака $(\text{NH}_4)^+$ подвержен процессу электронной изомеризации, который может быть продемонстрирован таким образом:



Здесь двоеточие (:) обозначает ковалентные связи; одиночные стрелочки ($\leftarrow \rightarrow$) обозначают донорно-акцепторные связи. Поскольку скорость перемещения электронов намного превышает скорость движения ядер, ядра атомов водорода занимают промежуточную позицию. Т. е. длины связей между всеми атомами водорода и атомом азота одинаковые. Они больше ковалентной связи по длине и меньше по прочности, чем донорно-акцепторные связи.

Температурная устойчивость соединения определяется энергией самой слабой связи в соединении. Электронная изомеризация ведет к повышению температурной устойчивости соединений.

Больше всего влияние изомеризации (включая повышение устойчивости соединений) проявляется в тех случаях, когда в результате этой изомеризации образуются одинаковые электронные изомеры. В приведенном выше примере электронная изомеризация иона аммиака $(\text{NH}_4)^+$ имеет одинаковую начальную и конечную структуру молекул, 3 ковалентные связи азота с водородом и одну Д-А связь N с H.

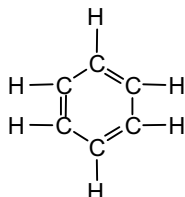
Т. е. электронные энергии обоих изомеров одинаковы, и электронная изомеризация ведет к полному выравниванию как длин, так и энергий всех связей в катионе аммиака $(\text{NH}_4)^+$.

Случаи, когда один атом связан с другими атомами разными связями, это обычное явление. Так, например, NO_2 . В молекуле

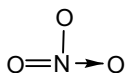


атом азота связан с двумя атомами кислорода с помощью двойной и одинарной связей.

Аналогично, в молекуле бензола:



атомы углерода связаны друг с другом посредством одинарных и двойных ковалентных связей. В анионе $(\text{NO}_3)^-$ атомы кислорода и азота связаны одинарными и двойными ковалентными связями и донорно-акцепторными связями:



Подобным же образом анион кислорода связан с хлором в анионах ClO_2^- (хлорит-ион), ClO_3^- (хлорат-ион), ClO_4^- (перхлорат-ион) ковалентными связями и донорно-акцепторными связями.

Электронная изомеризация позволяет нам понять, почему вещества, составленные из молекул и имеющие, согласно теории, донорно-акцепторные или ван-дер-ваальсовы связи, являются устойчивыми при температурах гораздо более высоких, чем необходимо для разрушения этих связей. Например, изомеризация объясняет существование таких соединений, как $(\text{I}-\text{I}-\text{I})^-$, $(\text{Br}-\text{Br}-\text{Br})^-$, $(\text{Cl}-\text{I}-\text{Br})^-$.

В таких молекулах анионы галогенов (I^- , Br^- , Cl^-) прочно связаны с молекулами I_2 , Br_2 , IBr . Они имеют 8 электронов во внешней оболочке; т. е. эта оболочка заполнена. Атомы галогенов в молекулах галогенов I_2 , Br_2 , IBr также имеют заполненные электронные оболочки. Вот почему между анионом галогена и молекулой галогена может существовать только очень слабая ван-дер-ваальсова связь, что исключает синтез таких веществ, как I_3^- , Br_3^- , Cl_3^- .

Энергия связи между анионом галогена и молекулой галогена близка по значению к энергии ван-дер-ваальсовой связи,

образованной между атомами инертных газов, т. е. составляет около 10 кДж/моль. Длина такой связи порядка 4 Å.

Экспериментальным путем было обнаружено, что соединения I_3^- , Br_3^- , Cl_3^- являются стабильными. В этих соединениях длина связей самых крайних атомов с центральным атомом I составляет 2.9 Å для I–I–I и 2.53 Å для Br–Br–Br. Эти значения близки к значению обычной ковалентной связи в молекулах I_2 и Br_2 , которые равны 2.66 и 2.28 Å соответственно.

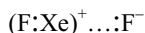
В соответствии со структурой этих соединений здесь изомеризация должна проходить по схеме:



Многоточие (...) обозначает ван-дер-ваальсовы связи; тире (–) означает ковалентные связи.

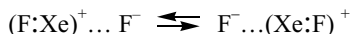
В результате электронно-ядерной изомеризации мы получаем соединение, где обе связи I–I и I...I становятся равными по энергии и длине.

Структура устойчивых соединений инертных газов с галогенами, таких как XeF_2 , объясняется тем же образом, что и I_3 . Структурная формула такого соединения может быть представлена по аналогии с I_3 так:



Здесь двоеточие (:) обозначает ковалентную связь, образованную за счет одного электрона атома фтора (F) и одного электрона атома ксенона (Xe). Многоточие (...) означает ван-дер-ваальсову связь, которая образуется между анионом фтора (F^-) и катионом $(F:Xe)^+$. Следовательно, эта ван-дер-ваальсова связь должна быть намного сильнее обычной ван-дер-ваальсовой связи за счет электростатического притяжения.

Дополнительный вклад в упрочнение этой связи вносит процесс электронной изомеризации, который протекает по следующей схеме:



Внешние оболочки всех атомов в молекуле $(F:Xe)^+ \dots F^-$ полностью заполнены (по 8 электронов). Для того чтобы сформировалась такая связь, мы должны компенсировать энергетические затраты, связанные

с переходом электронов из оболочки ксенона (Xe) в оболочку фтора (F) с образованием аниона фтора (F⁻).

ПЭИ ксенона равна 12.13 эВ; сродство фтора к электрону составляет 3.34 эВ. Т.е. переход электрона из ксенона во фтор требует затраты большого количества дополнительной энергии: 8.79 эВ ($12.13 - 3.34 = 8.79$). Компенсирование этой энергии возможно за счет добавления к ксенону второго атома фтора с образованием ковалентной связи: ксенон (Xe) – фтор (F). Здесь связывающая пара электронов, образованная из одиночных электронов фтора и ксенона, входит во внешние оболочки и фтора, и ксенона.

Образование ковалентной связи ксенон–фтор в ходе формирования молекулы, где число электронов во внешней оболочке ксенона увеличивается на 1, компенсируется энергетическими затратами, необходимыми для перехода электрона из ксенона во фтор. В процессе образования этой ковалентной связи электрон переходит из атома фтора в оболочку катиона ксенона (Xe⁺), что предполагает высвобождение энергии, равной ПЭИ ксенона (12.13 эВ).

Таким образом, мы можем получить устойчивые соединения ксенона и фтора только вида XeF₂, XeF₄ и XeF₆. Синтез этих соединений и отсутствие литературы, описывающей такие соединения, как XeF, XeF₃ и XeF₅, служат экспериментальным подтверждением правильности нашего теоретического умозаключения.

Теперь обратимся к соединениям инертных газов и изучим возможность их синтеза.

Каких устойчивых соединений мы можем ожидать исходя из теории химических связей и какие устойчивые соединения, согласно теории, вряд ли возможны?

Сочетание инертных газов с галогеном в общем случае можно описать формулой: InHal_{*n*} (где In – инертный газ, Hal – галоген, *n* – четное число – 2, 4 или 6).

В общей электронной формуле, где *n* = 2, эти соединения могут быть представлены как Hal:In...Hal, где двоеточие (:) соответствует ковалентной связи, а многоточие (...) – ван-дер-ваальсовой.

В результате электронной изомеризации энергии и длины связей выравниваются. Так как энергия связи ВВ примерно в 10 раз меньше,

чем энергия ковалентной связи, мы можем предположить, что выравнивание энергии обеих связей в молекуле в результате изомеризации определяется энергией ковалентной связи $\text{Hal}:\text{In}$.

Теперь давайте посмотрим, как связь галоген–инертный газ зависит от типа галогена и типа инертного газа согласно теории энергии связи.

Каждая группа галогенов и инертных газов имеет одинаковое число электронов во внешней оболочке. У галогенов 7 электронов, тогда как у инертных газов – 8. Эти атомы отличаются главным образом значением ПЭИ.

Значения ПЭИ инертных газов в ряду He-Ne-Ar-Kr-Xe-Rn и ПЭИ галогенов в ряду F-Cl-Br-I приведены в табл. 6.6.

В соответствии с общей теорией связей, энергия гомоатомной ковалентной связи, где ПЭИ больше 11 эВ, будет понижаться с ростом ПЭИ атомов. Согласно экспериментальным данным, связь в молекуле фтора (F_2) равна 159 кДж/моль, тогда как в молекуле хлора (Cl_2) – 242 кДж/моль. ПЭИ для F и Cl составляют 17.4 и 13.01 эВ соответственно. Т. е. соединение типа ArF_2 (15.76 эВ; 17.42 эВ) менее устойчиво, чем соединение KrCl_2 (14.00 эВ; 13.01 эВ)?

ТАБЛИЦА 6.6

ПЭИ ряда инертных газов и галогенов

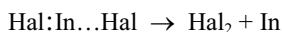
Инертный газ	ПЭИ, эВ	Галоген	ПЭИ, эВ
He	24.58	F	17.42
Ne	21.55	Cl	13.01
Ar	15.76	Br	11.84
Kr	14.00	I	10.42
Xe	12.13		
Rn	10.75		

Согласно теории химических связей, энергия гетероатомных ковалентных химических связей выше, чем энергия гомоатомных химических связей; и энергия связей увеличивается пропорционально разнице ПЭИ связываемых атомов.

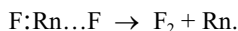
Следовательно, наиболее сильные гетероатомные ковалентные связи ожидаются в соединениях типа $\text{F}:\text{Rn}$ и $\text{F}:\text{Xe}$, поскольку ПЭИ фтора (F) равняется 17.4 эВ, ПЭИ ксенона (Xe) – 12.13 эВ, а радона

(Rn) – 10.74 эВ. Энергия этой связи в соответствии с экспериментальными данными равна ≈ 400 кДж/моль. Энергии остальных гетероатомных ковалентных связей значительно меньше.

Кроме энергии ковалентных связей еще одним важным условием устойчивости соединений галоген + инертный газ типа $\text{Hal}:\text{In}...\text{Hal}$ является то, что электронная энергия в этих соединениях должна быть меньше, чем сумма электронных энергий молекул галогена (Hal_2) и атомов инертных газов (In), которые могут быть образованы из них в результате реакции:



или



Таким образом, устойчивость соединений инертных газов и галогенов определяется как энергией ковалентной связи $\text{Hal}:\text{In}$, так и энергией связи $\text{Hal}:\text{Hal}$, образованной в результате распада этого соединения на молекулу галогена (Hal_2) и атом инертного газа. Чем меньше энергия связи в молекуле галогена (Hal_2), тем больше устойчивость соединения галоген + инертный газ, которое описывается как $\text{Hal}:\text{In}...\text{Hal}$.

У фтора (F) самая низкая энергия связи (≈ 159 кДж/моль) из всех галогенов. Этот элемент, как уже говорилось, образует очень сильную связь (400 кДж/моль) с атомами ксенона (Xe) и радона (Rn).

При формировании молекулы $\text{F}:\text{Xe}...\text{F}$ из фтора и атома ксенона энергия связи уменьшается до 158 кДж/моль. Молекула $\text{F}:\text{Xe}...\text{F}$ является более устойчивой. Она не превратится в молекулу фтора и атом ксенона сама по себе.

Суммарная энергия связей в молекуле $\text{F}:\text{Xe}...\text{F}$ около 400 кДж/моль.

Энергию связи фтор–ксенон в молекуле $\text{F}:\text{Xe}...\text{F}$ можно оценить в ≈ 200 кДж/моль. Согласно экспериментальным данным, энергия этой связи равна 130 кДж/моль. Аналогичные исследования показали, что в случаях с хлором: $\text{Cl}:\text{Kr}...\text{Cl}$, $\text{Cl}:\text{Xe}...\text{Cl}$ и $\text{Cl}:\text{Rn}...\text{Cl}$, – энергия ковалентной связи $\text{Cl}:\text{Xe}$ достигает ≈ 240 кДж/моль, в то время как энергия связи в молекуле хлора также составляет 240 кДж/моль. Это предполагает как значительно более низкую температурную устойчивость таких соединений, как $\text{Cl}:\text{Xe}...\text{Cl}$, так и более низкую

химическую стабильность. Т. е. это предполагает их превращение в молекулу хлора и атом инертного газа.

Так, в соответствии с вышеизложенным, мы можем ожидать синтеза только устойчивых соединений галогенов с инертными газами типа F_nXe и F_nRn , где $n = 2, 4, 6$. Синтез соединений ксенон–фтор (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6) и безуспешные попытки синтезировать ArF_2 , $KrCl_2$ и $XeBr_2$ являются экспериментальными подтверждениями этого заключения.

Объяснение сравнительно экзотических структур соединений инертных газов с кислородом позволяет нам понять структуру широко используемых в химии соединений, таких как серная кислота (H_2SO_4), фосфорная кислота (H_3PO_4), пентахлорид фосфора (PCl_5) и гексафторид серы (SF_6).

В рамках объяснений, данных во многих учебниках, считалось, что центральный атом в этих соединениях [сера (S) и фосфор (P)] содержал более 8 электронов во внешней оболочке. Также предполагалось, что дополнительные электроны располагались на $3d$ -орбиталях.

Это объясняло причину нахождения более 8 электронов во внешней оболочке и разницу между фосфором (P) и серой (S) и азотом (N) и кислородом (O), которые не образуют аналогичных соединений. Азот (N) и кислород (O), согласно квантовой химии, не имели близко расположенных $3d$ -орбиталей и, соответственно, не имели свободных орбит для дополнительных электронов.

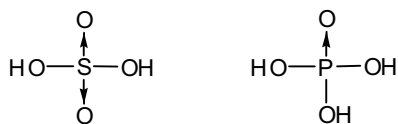
Такое объяснение серьезно опровергнуто как экспериментально, так и самой квантово-химической теорией. Согласно этой теории и экспериментам, заполнение $3d$ -орбиталей электронами начинается со скандия (Sc). Между Sc и S в таблице Менделеева расположено 4 элемента (Cl, Ar, K, Ca), у которых нет ни одного электрона на $3d$ -орбиталях.

Т. е., если бы $3d$ -орбитали элементов 3-го периода были энергетически доступны, то хлор (Cl) и аргон (Ar), заряды ядер которых больше, чем у фосфора и серы, присоединяли бы дополнительные электроны на $3d$ -орбиталях. Соответственно, эти элементы (Cl, Ar), по всей видимости, должны иметь валентность

больше 1 (хлор) и больше нуля (аргон). Это не подтверждается экспериментально.

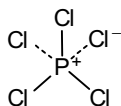
Как объясняется структура этих соединений в рамках нашего подхода?

Полностью по аналогии с соединениями инертных газов с галогенами (фосфор и сера также соединяются и с кислородом), структуру серной и фосфорной кислот можно изобразить так:

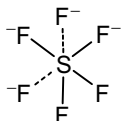


Здесь гидроксильный кислород и центральный атом (сера или фосфор) связаны ковалентной связью, а сера и фосфор с атомом кислорода – донорно-акцепторной связью. Это полная аналогия связей в молекулах типа XeO_3 .

Соединения фосфора (P) и серы (S) с галогенами имеют структуру, аналогичную XeF_2 . Пентахлорид фосфора, описываемый следующей структурной формулой:

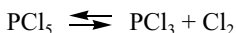


имеет три ковалентные и две ван-дер-ваальсовы связи, тогда как гексафторид серы имеет четыре ковалентные и две ван-дер-ваальсовы связи:



Во всех описанных соединениях энергии и длины связей между центральным атомом и кислородом или галогеном выравниваются за счет электронной изомеризации.

Сходство связей XeF_4 и PCl_5 подкрепляется сходством типов реакций образования и распада этих соединений. Известно, что при нагревании пентахлорида фосфора протекает обратимая реакция:



Точно так же, как и в связях ксенона с фтором, в случае серы и фосфора хорошо известны устойчивые соединения PCl_3 , PCl_5 , SF_4 , SF_6 и неизвестны PCl_4 , PCl_6 , SF_3 , SF_5 .

По аналогии с соединениями инертных газов с кислородом и галогенами, мы можем объяснить, почему азот и кислород не образуют соединений того же типа.

Устойчивые соединения образуются только тогда, когда ПЭИ галогенов и кислорода выше, чем у инертного газа. Атом инертного газа является центральным атомом. В нашем случае ПЭИ серы (S) и фосфора (P) равны 10.36 и 10.48 эВ соответственно. ПЭИ кислорода (O), хлора (Cl) и фтора (F) составляют 13.61, 13.01 и 17.40 эВ соответственно. С другой стороны, ПЭИ азота (N) равна 14.53 эВ.

Вспомним, что соединения ксенона (Xe) с ПЭИ 12 эВ – единственные устойчивые соединения инертных газов с кислородом и галогенами. Криптон (Kr) с ПЭИ 14 эВ не образует таких соединений.

Аналогично вышеупомянутым соединениям, мы можем объяснить структуру соединений, где центральный атом связан с идентичными атомами двойными и одинарными связями в таких соединениях, как SO_2 , SO_3 , NO_2 , C_6H_6 и т. д.

Эксперименты доказали, что эти соединения также проявляют тенденцию выравнять длины и энергии одинарных и двойных связей.

До сих пор учебники и научная литература объясняют выравнивание связей по энергии и длине в рамках теории резонанса.

Теория резонанса предполагает, что такая структура, как SO_2 , является суперпозицией двух структур и может быть представлена следующим образом:



Возможность электронной изомеризации в рамках теории резонанса не только отвергается, но даже высмеивается: «Предположение, что электроны движутся между двумя электронными конфигурациями, является просто вымыслом».

В рамках вышесказанного между структурами SO_2 существует динамическое равновесие



которое в данном случае, как и во всех других случаях, приводит к выравниванию химических связей по длине и энергии.

Один очень интересный пример касается сочетания ван-дер-ваальсовой связи и полярной связи атома водорода (водородной связи). Его можно представить в виде: $\text{A}-\text{H}\dots\text{B}$; где А чаще всего обозначает кислород или галоген, а В – кислород, галоген или азот.

Возрастание энергии ВВ связи обусловлено электронно-ядерной изомеризацией, которая происходит по следующей схеме: $\text{A}-\text{H}\dots\text{B} \rightleftharpoons \text{A}^-\dots(\text{H}\leftarrow\text{B})^+$. В данном случае ковалентная связь и ВВ связь превращаются в полярную связь ВВ.

Так же, как и во всех приведенных ранее случаях, электронно-ядерная изомеризация приводит к укреплению слабых связей и ослаблению сильных. Действительно, энергия слабой ВВ связи ($\text{H}\dots\text{B}$) возрастает, в то время как энергия ковалентной связи $\text{A}-\text{H}$ убывает. Так, в эксперименте наблюдалось возрастание энергии $\text{H}\dots\text{B}$ связи более чем в 5 раз по сравнению с обычной ВВ связью, и это не парадокс.

Как правило, энергия водородной связи (усиленная ВВ связь между Н и В) равна 10–150 кДж/моль (см. табл. 6.7).

При образовании этой связи расстояние между А и В, при наличии водорода, меньше, чем в аналогичных соединениях без атома водорода.

Согласно теории, в соединениях типа I_3^- , XeF_2 , FHF^- энергия связи определяется энергией ковалентных связей I_2 , XeF , FH . Чем больше энергия этих связей, тем больше энергия связи в соединениях типа I_3^- , XeF_2 , HF_2^- .

ТАБЛИЦА 6.7

Водородные связи и энергии связей в соединениях $\text{A}-\text{H}\dots\text{B}$

Соединения	Энергия (кДж/моль)	Соединения	Энергия (кДж/моль)
<i>Спирты</i>		<i>Неорганические вещества</i>	
$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}\dots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	10	$(\text{F}-\text{H}-\text{F})^-$	148
$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}\dots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	12	$\text{Cl}-\text{H}\dots\text{Cl}^-$	56
<i>Фенолы</i>		$\text{Br}-\text{H}\dots\text{Br}^-$	52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H}\dots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	14.8	$\text{I}-\text{H}\dots\text{I}^-$	48
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H}\dots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	23.2	$\text{HO}-\text{H}\dots\text{OH}_2$	20
		$\text{F}-\text{H}\dots\text{F}-\text{H}$	28

В ряду соединений HF_2^- , HCl_2^- , HBr_2^- и HI_2^- энергия связи уменьшается, если смотреть слева направо. Энергия ковалентной связи уменьшается в ряду HF , HCl , HBr и HI (см. табл. 6.7).

Еще раз упомянем тот факт, что у всех атомов, находящихся в молекулах SF_6 , PCl_5 , XeF_2 , HF_2 и т. д., число электронов во внешних оболочках не превышает 8; т. е. ограничение числа ковалентных связей, которые один атом может образовывать с другими, не нарушено. Итак, один из главных принципов теории – принцип образования химических связей (ковалентных, донорно-акцепторных и ван-дер-ваальсовых связей) – выполняется.

В процессе образования одной ковалентной связи количество электронов во внешней электронной оболочке связываемых атомов увеличивается на единицу. При образовании донорно-акцепторной связи число электронов во внешней оболочке атома-донора не изменяется, в то время как число электронов во внешней оболочке атома-акцептора увеличивается на 2 единицы. В ходе образования ван-дер-ваальсовой связи количество электронов во внешней оболочке связываемых атомов не изменяется.

С уменьшением разницы в электронных энергиях электромеров увеличивается эффект снижения энергии сильной связи и возрастания энергии слабой связи. Если электронные энергии электромеров равны, что наблюдается, когда центральный атом связан с одинаковыми атомами, то их энергии и длины выравниваются. Поскольку ядра атомов движутся в 10–100 раз медленнее, чем электроны, то они занимают промежуточную позицию. Соответственно, количество электромеров со слабыми связями

(такими как ван-дер-ваальсовы связи) в системе резко уменьшается, что уменьшает скорость их распада.

В молекулах, образованных из центрального атома, соединенного с другими одинаковыми атомами связями разного типа, происходит электронно-ядерная изомеризация.

Эти связи мы называем *динамическими связями*, поскольку электроны в них движутся от одного энергетического минимума к другому.

В разделе «Молекулярная структура» эти связи выглядят экзотическими, как будто они стоят в стороне от обычного объяснения основного химического явления – химических связей. Однако при объяснении второго основного химического явления – *химических реакций* – понимание физической сути динамических связей является ключевым. Этот факт еще раз подчеркивает логичность их выделения в отдельную группу с отдельным именем. И раньше связи, обозначенные как *динамические связи*, упоминались в учебниках и научной литературе отдельно.

Так, водородные связи описывались как дипольные связи; связи типа SF_6 и PF_5 , XeO_3 , XeF_4 толковались как исключения. Структура соединений SO_2 , NO_2 , C_6H_6 объяснялась резонансными правилами как возможная суперпозиция структур, построенных на основе правил Льюиса. Соединения типа I_3^- , FHF^- , Cl_3^- , BrCl_2^- и некоторые другие никогда не обсуждались в учебниках.

В монографиях (см. *Pimentel G. C., Spratley R. D. Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics*) связи в I_3^- , Cl_3^- , HF_2^- , HCl_2^- и некоторых других соединениях объяснялись в рамках теории молекулярных орбит как трехэлектронные связи. Т. е. во всех перечисленных случаях требовались различные квантово-химические предположения: суперпозиции, гибридизация, теория молекулярных орбиталей и т. д., – они рассматривались как исключения из общих правил.

Выводы

В настоящее время продолжается процесс углубления понимания физической природы химических связей. Результатами, уже достигнутыми в этом отношении, является следующее.

1. Связи, которыми атомы связываются в молекулы, можно подразделить на два типа.

I тип связи – *ковалентная связь*. В процессе ее образования два внешних электрона (по одному от каждого из связываемых атомов) вращаются в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей связываемые ядра. Такие электроны в дальнейшем будут называться *связывающие электроны*.

В случае водорода связываемые ядра – это ядра атомов водорода. Во всех остальных случаях, начиная с Li, когда мы говорим о ядре атома, мы имеем в виду ядро и все окружающие атом слои, за исключением внешней оболочки.

Когда мы говорим об *эффективном суммарном заряде ядра*, мы имеем в виду заряд, который действует на связывающие электроны. (Суммарный заряд представляет собой алгебраическую сумму заряда ядер и электронов, не участвующих в образовании связи.)

Существует 2 типа ковалентных связей:

а) Если эффективные заряды ядер N_1 и N_2 одинаковы, то такая связь называется *ковалентной гомоатомной связью*. Окружность, в которой вращаются связывающие электроны, располагается на равном расстоянии от ядер связываемых атомов. Такие связи образуются в двухатомных и многоатомных молекулах, составленных из одинаковых атомов типа F_2 , Cl_2 , Na_2 и т. д.

б) Если эффективные заряды ядер N_1 и N_2 различны, то орбита, в которой вращаются электроны, находится ближе к тому атому, заряд ядра которого больше. Такая связь называется *ковалентной гетероатомной связью*. Такие молекулы, как ClF , BrF , BrI , связаны этим типом связи. Если эффективные заряды ядер связываемых атомов сильно отличаются, то мы имеем дело с *суперполярной* или *ионной связью*. Атомы в молекулах солей ($NaCl$, KF , LiF и т. д.) связаны такими связями.

Даже при образовании суперполярной связи электроны не переходят от одного атома к другому. Более того, расстояние между связывающими электронами и ядрами в образованной молекуле (например, LiF) меньше, чем расстояние между электронами и ядрами в анионах Li^- и F^- ; т. е. в процессе образования связи количество

электронов во внешних оболочках таких атомов, как литий (Li) и фтор (F), увеличивается на один электрон.

Количество ковалентных связей, которые один атом может образовать с другими атомами, ограничено количеством электронов, которое находится во внешней оболочке этого атома. Количество связей, которые могут образовывать атомы I–IV групп таблицы элементов, равно числу электронов во внешней оболочке этих атомов. Количество связей, которые могут образовывать элементы V–VIII групп, ограничено максимальным количеством электронов, которые могут располагаться во внешних электронных оболочках атомов этой группы (см. таблицу химических элементов). При формировании одной ковалентной связи количество электронов во внешней оболочке атома увеличивается на один электрон.

II тип связи – это *связь донорно-акцепторная*. Здесь оба связывающих электрона принадлежат одному из связываемых атомов. Энергия этой связи примерно в 2 раза меньше, чем у ковалентной связи.

При образовании донорно-акцепторной связи число электронов во внешней оболочке атома-донора не изменяется, тогда как число электронов у атома-акцептора увеличивается на 2 единицы.

Количество донорно-акцепторных связей, которое один атом может образовывать с другими атомами, ограничено применительно к атому-акцептору числом электронов, которое может содержать внешняя оболочка данного атома. Для атомов периодов 1, 2, 3 и 4 максимальное число электронов во внешних оболочках равно 2, 8, 8 и 18 соответственно.

Количество донорно-акцепторных связей, которое могут образовать электроны атома-донора, ограничено числом свободных пар электронов (которые не принимают участия в образовании ковалентной связи).

Поскольку прирост энергии больше во время образования ковалентной связи (ковалентные связи сильнее донорно-акцепторных), в первую очередь атомы образуют все возможные ковалентные связи.

Выигрыш в энергии во время образования химической связи обусловлен сближением электронов с ядрами и увеличением эффективных зарядов ядер связываемых атомов.

Выигрыш в энергии при образовании полярной или суперполярной связи больше, чем в случае ковалентной гомополярной связи, что обусловлено большим сближением ядер с электронами и большим эффективным зарядом (большей ПЭИ).

Донорно-акцепторные связи, так же, как и ковалентные связи, могут быть полярными. Так же, как и в случае ковалентных полярных связей, прочность донорно-акцепторной связи возрастает с увеличением разницы ПЭИ связываемых атомов. Т. е. с увеличением разницы ПЭИ возможность образования донорно-акцепторной связи (устойчивых соединений с донорно-акцепторными связями) возрастает.

2. Насыщенные молекулы связываются друг с другом посредством другого типа связи – *ван-дер-ваальсовой связи*, которая примерно в 10 раз слабее ковалентной. Во время образования ван-дер-ваальсовой связи число электронов во внешней оболочке атомов не изменяется.

Суммарное количество энергии, которое нужно затратить для разрушения связи (прочность связи), уменьшается в следующем ряду: тройная > двойная > гетероатомная > гомоатомная ковалентная > донорно-акцепторная > ван-дер-ваальсова связь. Длина связи увеличивается в таком же порядке.

3. Электроны внешних оболочек атомов участвуют в образовании химической связи. В ходе этого процесса потенциальная и кинетическая энергии электронов изменяются. Абсолютное значение потенциальной и кинетической энергий связывающих электронов в процессе образования связи возрастает. Выигрыш в энергии (выделение энергии в ходе образования связи) обусловлен выделением кинетической энергии (потерей энергии) и увеличением потенциальной энергии. Прирост кинетической энергии в 2 раза меньше по абсолютному значению, чем рост потенциальной энергии. Т. е. прирост энергии равен половине прироста потенциальной энергии.

Таким образом, образование связи в основном обусловлено увеличением абсолютного значения потенциальной энергии связывающих электронов.

Если атом связан с подобными атомами различными типами связи, такие связи выравниваются по энергии и длине. Слабые связи

становятся сильнее, тогда как сильные – слабее. Аналогично, длинные связи становятся короче, в то время как короткие – длиннее. Причиной этого явления служит электронно-ядерная изомеризация.

В ходе изомеризации электроны и ядра атомов перемещаются реверсивно, поэтому этот тип связи может быть выделен в отдельную группу *динамических связей*. Укрепление слабых связей в процессе изомеризации объясняет температурную устойчивость этих соединений, так как температурная устойчивость соединения определяется энергией самой слабой связи в соединении.

Уменьшение прочности сильной связи в ходе изомеризации определяет ключевую роль динамических связей в химических реакциях.

Промежуточными продуктами химических реакций являются соединения, в которых центральный атом связан различными типами связи с другими связями. Прежде всего, ключевая роль этих связей в химических реакциях служит основанием для выделения этого типа связи в отдельную группу.

Вклад в прирост энергии в процессе образования молекулы можно условно поделить на две части. Первая (меньшая) связана с притяжением ядер к связывающей электронной паре. Вторая (большая) связана с увеличением эффективного заряда связываемых ядер.

Суммарное количество энергии, необходимое для термического разрушения химической связи, примерно в два раза больше, чем выделение энергии при образовании ее из атомов. Это происходит потому, что около половины данной энергии используется непроизводительно на нагревание неразрушенных молекул.

7. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В предыдущих главах мы обсуждали химические связи в молекулах, находящихся в газообразной фазе. Теперь давайте обсудим, каковы связи между атомами в веществах, находящихся в жидком и твердом состояниях.

До настоящего времени связи, которые мы изучали, были связи между атомами, теперь к ним добавляются связи, соединяющие молекулы в жидкое и твердое состояния.

Какие из упомянутых ранее связей мы можем ожидать в твердом состоянии? Давайте рассмотрим несколько примеров.

Пример I

В газообразной фазе мы имеем двухатомную гомоатомную молекулу, у которой внешние оболочки обоих связываемых атомов заполнены. Эти молекулы могут образовать между собой только ван-дер-ваальсовы связи, т. е. в жидком и твердом состояниях эти вещества имеют ковалентные связи и ван-дер-ваальсовы связи. При нагревании эти вещества переходят из твердого состояния в жидкое, а затем в газообразное, где атомы этих веществ связываются в пары посредством ковалентных гомоатомных связей. Т. е. переход этих веществ в жидкую и газообразную фазы связан с разрушением ван-дер-ваальсовых связей, энергия которых во много раз меньше, чем у ковалентной связи.

Таким образом, энергия (и, соответственно, температура), затраченная на разрушение связи в процессе их перехода из жидкой в газообразную фазу, значительно ниже температуры, необходимой для разделения двухатомной молекулы на атомы. Примерами таких веществ являются азот, кислород, галогены (Cl_2 , I_2 , Br_2), благородные газы (He , Ne и т. д.).

Пример II

В газообразной фазе мы имеем двухатомную молекулу, у которой внешняя оболочка одного из связываемых атомов полностью заполнена, а оболочка другого атома заполнена частично. Примерами

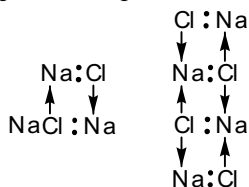
таких веществ являются молекулы, в которых атомы связаны гетероатомными ковалентными связями. Поскольку оболочка одного атома в молекулах таких веществ заполнена целиком, а оболочка второго атома заполнена не полностью, такие молекулы могут связываться друг с другом посредством донорно-акцепторных связей.

Молекулы хлорида натрия, как уже упоминалось выше, дают димер Na_2Cl_2 . В этом димере натрий (Na) и хлор (Cl) связаны посредством двух ковалентных гетероатомных связей и двух Д–А связей. Структура Na_2Cl_2 может быть проиллюстрирована следующим образом:



где стрелочки ($\uparrow$ и $\downarrow$) означают связывающие электроны донорно-акцепторной связи, а двоеточие ($:$) обозначает связывающие электроны ковалентных гетерополярных связей.

Согласно этой схеме, внешняя оболочка атома натрия (Na) в Na_2Cl_2 содержит 4 электрона, тогда так внешняя оболочка хлора (Cl) – 8 электронов. Т. е. внешняя оболочка натрия заполнена только наполовину. Следовательно, мы можем образовать еще две донорно-акцепторные связи с хлоридом натрия по схеме:



Согласно этой схеме, натрий связан с 4 атомами хлора тремя донорно-акцепторными связями и одной ковалентной гетерополярной связью. Структуру таких молекул легко себе представить (рис. 7.1).

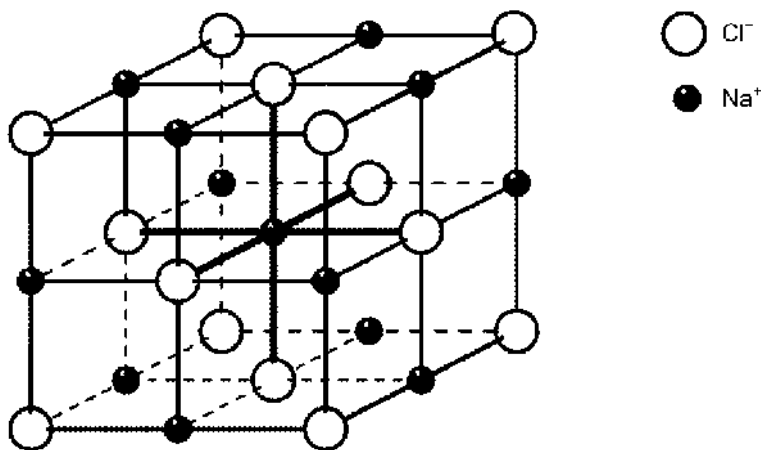
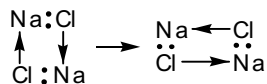


Рис. 7.1. Структура молекулы Na_2Cl_2

Здесь каждый атом натрия связан с 6 атомами хлора и каждый атом хлора связан 6 связями с атомами натрия. Одна из этих связей ковалентная гетерополярная, три из них – Д–А связи и две – ВВ связи.

Согласно теории химических связей, если молекулярная структура кристалла может быть представлена в виде изомеров с близкими значениями энергии электронов, то энергии и длины связей в этой молекуле выравниваются. Электронную изомеризацию в случае Na_2Cl_2 можно схематически проиллюстрировать таким образом:



В соответствии с теорией химических связей, все связи между натрием и хлором в кристалле хлорида натрия должны быть одинаковой длины.

Связывающие электроны в кристалле постоянно перемещаются между ковалентными, донорно-акцепторными и ван-дер-ваальсовыми связями, тогда как ядра занимают промежуточную позицию.

Электронная изомеризация приводит к тому, что энергия всех 6 связей, в которых 1 атом натрия связан с 6 окружающими его атомами хлора (и наоборот, 1 атом хлора связан с 6 атомами натрия), одинакова, что доказывается равными длинами этих связей.

Согласно экспериментальным данным, расстояния между всеми атомами хлора и натрия в кристалле NaCl одинаковы и равны 2.814 Å, тогда так у молекулы NaCl длина связи между натрием и хлором равна 2.36 Å. В результате электронной изомеризации длины выровненных связей больше, чем длина самой сильной связи (в данном случае – ковалентной гетерополярной связи), что соответствует теории.

Пример III

Когда у атома 4 электрона во внешней оболочке (например, атомы углерода или кремния), он может образовать 4 ковалентные гомополярные связи. Так, в алмазе и графите каждый атом углерода связан ковалентной гомополярной связью с 4 другими атомами углерода. Точки плавления и кипения этих кристаллов определяются температурой, при которой наступает разрыв ковалентной гомополярной связи и связи углерод–углерод (C–C).

Все это объясняет высокие температуры и теплоты плавления и испарения этих веществ.

Пример IV

В отличие от молекул, описанных в примерах I, II и III, молекулы, образованные из атомов элементов I группы таблицы Менделеева с одним электроном во внешней оболочке (Li_2 , Na_2 , K_2 и т. д.), не могут образовывать ковалентные, донорно-акцепторные или ван-дер-ваальсовы связи. Фактически при охлаждении веществ, образованных из таких молекул, до температуры около 100°C они переходят в твердое состояние.

Согласно теории химических связей, количество ковалентных связей, которое может образовывать атом I группы, ограничено числом электронов во внешней электронной оболочке. Два электрона тратятся на образование одной ковалентной связи: по одному электрону от каждого связываемого этой связью атома. Т. е. все

возможности образования ковалентных связей в молекулах типа Li_2 , Na_2 расходятся при образовании двухатомных молекул.

Также согласно теории образования связей, донорно-акцепторные и ван-дер-ваальсовы связи образуются между молекулами, когда у атомов в молекулах есть электроны во внешних оболочках, не принимающие участия в образовании связи. Т.е. связи между молекулами, сформированными из атомов I группы, не могут образоваться.

Тем не менее сравнение температур, при которых вещества превращаются в твердые тела, показало, что между молекулами таких веществ в твердом состоянии есть связь, для разрушения которой вещество необходимо нагреть до температуры более $100\text{ }^\circ\text{C}$; т.е. связи здесь намного сильнее, чем ван-дер-ваальсовы связи, для разрушения которых, в случае азота (N_2) и кислорода (O) в твердом состоянии, было достаточно температуры минус $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Вопрос природы связей между атомами в твердых веществах, образованных из атомов группы I, стал чрезвычайно важен, поскольку эти вещества принадлежат группе, исторически известной как металлы.

В эту группу входит около 70 % веществ, образованных из одинаковых атомов. Такие вещества считаются *группой металлов*, так как обладают общими свойствами (металлический блеск, высокие удельные электро- и теплопроводность, пластичность и т. д.).

Физические свойства металлов, как было отмечено выше, говорят в пользу того факта, что соединение между атомами в металлах намного сильнее, чем в донорно-акцепторных связях. Помимо описанных типов связей в молекулах в газообразном состоянии (ковалентные, донорно-акцепторные и ван-дер-ваальсовы связи), мы должны исследовать ковалентные связи, которые отличаются от ранее рассмотренных ковалентных связей. Описанные ранее ковалентные связи в двухатомных молекулах в газообразной фазе были двухэлектронными.

Участие двух электронов в образовании связи основывалось на сравнении экспериментальных данных о количестве электронов во внешних оболочках атомов и количестве атомов, которые эти атомы могут связать (например, в водороде и хлоре).

С другой стороны, вывод о двухэлектронности ковалентной связи между атомами в двухатомных молекулах был подтвержден совпадением зависимостей энергий и длин связей от ПЭИ связываемых атомов.

Теперь давайте повторим этот метод в отношении металлов. Как видно на примерах I – III, одна и та же совокупность связей (их существование и природа) объясняет свойства твердых веществ неметаллической структуры, которые мы разъяснили, проанализировав экспериментальные данные, полученные при изучении веществ в газообразном состоянии.

Сравнение данных о количестве электронов во внешней оболочке атомов Li и Na с количеством сильных связей, которые они образуют друг с другом в твердой фазе, показало, что эти атомы с одним электроном во внешней оболочке действительно образуют 8 сильных связей с идентичными атомами.

Сильные связи, как уже упоминалось, образуются, когда связывающие электроны проникают во внешние оболочки обоих связываемых атомов. В случае металлов I группы связывание одного атома более чем с одним атомом при наличии одного электрона во внешней оболочке (одновалентный электрон) возможно, если только один электрон расходуется на образование одной связи (а не два). Т. е. логично предположить, что атомы металла в твердом состоянии связываются между собой посредством одноэлектронной связи.

Связывающие электроны входят во внешние оболочки обоих связываемых атомов. Вхождение в оболочки обоих связываемых атомов определяет структуры молекул. Это возможно, когда эти связывающие электроны вращаются в плоскости перпендикулярной оси, соединяющей эти атомы.

Для того чтобы определить энергию связи в катионе лития (Li_2^+), мы можем использовать данные о потенциальной энергии атома лития и молекулы лития (Li_2), полученные экспериментальным путем.

Согласно экспериментальным данным, первая энергия ионизации (ПЭИ) молекулы лития (Li_2) равняется 495 кДж/моль, тогда как у атома лития Li она равна 523 кДж/моль, что означает, что легче отцепить электрон от молекулы лития, чем от атома лития.

При отделении двух электронов от молекулы Li_2 эта молекула распадается на два ядра и два электрона; т. е. сумма второй энергии

ионизации (ВЭИ) Li_2 и первой энергии ионизации (ПЭИ) Li_2^+ равна приросту энергии, полученному в процессе образования Li_2^+ из атомов Li и Li^+ .

Если мы обозначим энергию связи в молекуле Li_2 как $\mathcal{E}_{\text{Li}_2}$, то тогда:

$$\text{ПЭИ}_{\text{Li}_2} + \text{ВЭИ}_{\text{Li}_2} = 2\text{ПЭИ}_{\text{Li}} + \mathcal{E}_{\text{Li}_2}.$$

Согласно экспериментальным данным: $\text{ПЭИ}_{\text{Li}_2} = 495$ и $\text{ПЭИ}_{\text{Li}} = 523$ кДж/моль. Таким образом:

$$\text{ВЭИ}_{\text{Li}_2} = 2 \cdot 523 - 495 + \mathcal{E}_{\text{Li}_2} = 551 + \mathcal{E}_{\text{Li}_2}.$$

Как указано выше, ВЭИ_{Li_2} равна энергии электрона Li_2^+ . Энергия связи в молекуле Li_2^+ равна $\text{ВЭИ}_{\text{Li}_2} - 523$, где 523 кДж/моль – энергия ионизации атома Li . Следовательно:

$$\mathcal{E}_{\text{Li}_2^+} = 551 - 523 + \mathcal{E}_{\text{Li}_2} = 28 + \mathcal{E}_{\text{Li}_2}.$$

Энергия связи в Li_2^+ , согласно экспериментальным данным, выше, чем в Li_2 , или, другими словами, одноэлектронная связь в молекуле Li_2^+ намного сильнее, чем в молекуле Li_2 .

Это отношение между одно- и двухэлектронными связями верно для всех элементов I группы. Одноэлектронные связи в Na_2^+ , K_2^+ , Rb_2^+ и Cs_2^+ намного сильнее двухэлектронных связей в молекулах Na_2 , K_2 , Rb_2 и Cs_2 .

Рис. 7.2 иллюстрирует зависимость энергии связи в двухатомных молекулах X_2^+ (где X – водородоподобный атом) от ПЭИ

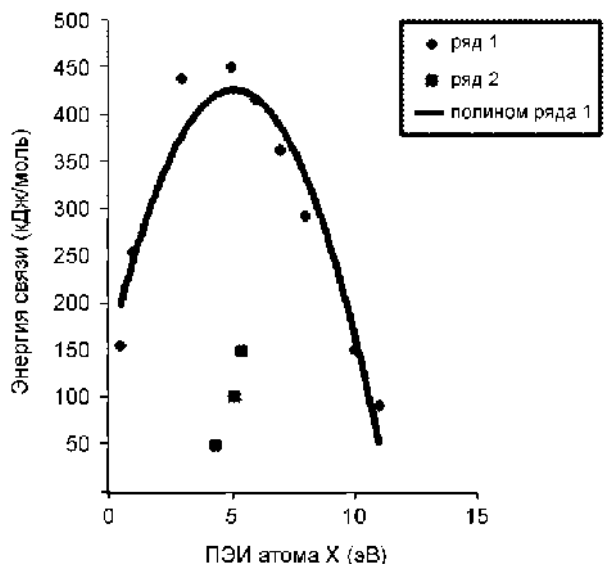


Рис. 7.2. Энергия связи в молекуле X–X в сравнении с ПЭИ атома X (для одного связывающего электрона):

1 – расчетные значения; 2 – экспериментальные данные

атома X. Эта зависимость вычисляется в разделе 6.4. Согласно рис. 7.2, кривая зависимости энергии связи от ПЭИ в молекулах X_2^+ является параболой. Максимальное значение энергии связи достигается, когда ПЭИ связываемых атомов находится в интервале 4–5 эВ. Когда ПЭИ равна 13 эВ, энергия одноэлектронной связи равняется нулю.

Т. е. образование одноэлектронной связи в молекулах X_2^+ , когда $\text{ПЭИ}_X > 13$ эВ, в соответствии с расчетом не происходит. Согласно экспериментальным данным, молекула H_2^+ является нестабильной молекулой, которая сразу же распадается на атом водорода (H) и протон (H^+). Напоминаем, что ПЭИ атома водорода равна 13.6 эВ.

На рис. 7.3 приведены зависимости энергии для одно- и двухэлектронных связей в молекулах X–X от ПЭИ атома X.

Согласно расчетам, одноэлектронная связь сопоставима с двухэлектронной связью вплоть до значения ПЭИ примерно в 10 эВ. У элементов с физическими свойствами металлов ПЭИ составляет

менее 10 эВ. С другой стороны, почти у всех элементов с физическими свойствами неметаллов ПЭИ больше, чем 10 эВ.

В процессе образования одноэлектронных связей между двумя атомами металла число электронов во внешней оболочке одного из связываемых атомов (атома-донора) не изменяется. Количество электронов во внешней оболочке атома-акцептора увеличивается на 1. Т.е. одноэлектронная связь на самом деле является донорно-акцепторной связью.

Одноэлектронные связи в металлах объясняют основное различие между металлами и неметаллами. В процессе образования одноэлектронной связи между атомами один электрон

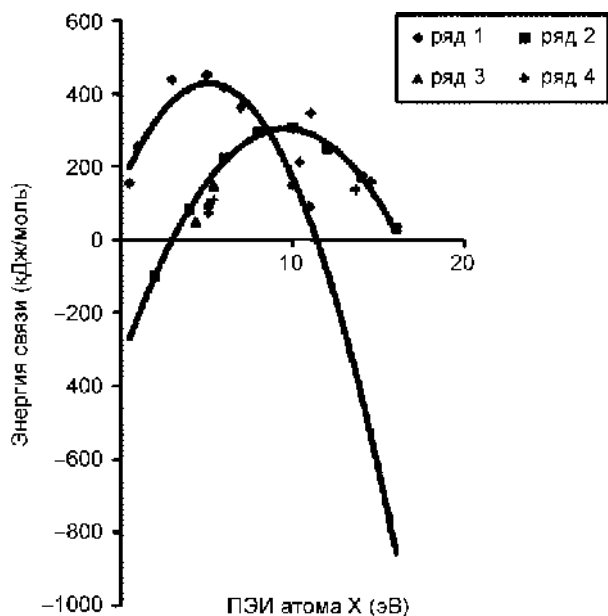


Рис. 7.3. Энергии связи в молекуле X–X в сравнении с ПЭИ атома X для связывающих электронов:

1 и 3 – расчетные и экспериментальные значения для одноэлектронной связи; 2 и 4 – расчетные и экспериментальные значения для двухэлектронной связи атома-донора тратится на то, чтобы образовать связь. Электроны атома-акцептора не принимают участия в образовании связи.

Количество электронов во внешней оболочке атома-акцептора во время образования одноэлектронной связи увеличивается на 1 единицу, что служит причиной увеличения сил отталкивания между электронами.

В первом приближении энергию ионизации первого электрона в атоме-акцепторе, которая была равна ПЭИ этого атома до образования связи, можно оценить как энергию сродства к электрону атома-акцептора до образования связи. Например, в процессе образования одноэлектронной связи (ОЭС) между двумя атомами Na мы можем ожидать снижения энергии ионизации электрона, не участвующего в образовании ОЭС, с 5.14 до 0.55 эВ, где 5.14 и 0.55 – это ПЭИ и сродство атома Na к электрону соответственно.

При образовании атомом-акцептором еще одной одноэлектронной связи с другим атомом-донором мы можем ожидать дальнейшего снижения энергии ионизации электрона атома-акцептора, который не принимает участия в образовании ОЭС. Т. е. в твердом состоянии металлов, где, согласно анализу, каждый атом металла окружен 8 или 12 атомами того же металла, мы можем с большой долей уверенности предположить, что возникнет ситуация, при которой если мы уберем электроны, не участвующие в образовании связи, то не только энергия не израсходуется (когда энергия ионизации < 0), но и во время отделения электрона, не принимающего участия в образовании связи, произойдет выделение энергии.

Атомы, в которых электрон отделен, имеют такое же отрицательное сродство к электрону, что и инертные газы, и элементы II группы. Т. е. часть электронов в металле не связана с ядрами и находится в виде электронного газа. Из экспериментов с электронными лампами хорошо известно, что свободные электроны в электрическом поле перемещаются к положительно заряженному полюсу (катоде), производя таким образом электрический ток. Т. е. присутствие ОЭС в металлах качественно объясняет их большую удельную электропроводность (по сравнению с неметаллами).

Высокая удельная электропроводность металлов соотносится с их высокой удельной теплопроводностью. Эти зависимости позволяют нам предположить, что механизмы электро- и теплопроводности

металлов являются идентичными и что теплота, так же как и электричество, переносится электронным газом.

Как уже упоминалось, 8 или 12 идентичных атомов окружают в чистом металле каждый атом. В процессе образования ОЭС связывающий электрон находится в обоих внешних электронных оболочках связываемых атомов. В случае щелочных металлов I группы, согласно экспериментальным данным, каждый атом металла окружен 8 другими атомами. Соответственно, внешняя оболочка каждого атома содержит 8 электронов, и 1/8 часть электронов не связана атомами и находится в металле в виде электронного газа.

Закономерности образования химических связей, выдвинутые нами при изучении химических связей в двухатомных молекулах в газообразной фазе, не нарушаются. Количество электронов во внешней оболочке атомов не превышает максимума, т. е. 8.

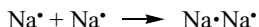
Однако 8 атомов окружает один атом только в 15 случаях из 41. Это металлы 2-го – 5-го периодов таблицы элементов. В остальных 26 случаях 12 других атомов металла окружают каждый атом металла в твердом состоянии.

Как и в случае объяснения устойчивых молекул типа SF_6 и PF_5 в газообразной фазе, мы можем предположить, что все 12 связей выравниваются по энергии и длине (8 многоэлектронных связей и 4 ван-дер-ваальсовы связи). Процесс электронно-ядерной изомеризации в твердом металле идет очень интенсивно.

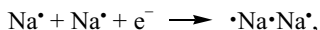
Более высокая устойчивость одноэлектронной связи (ОЭС) по сравнению с двухэлектронными связями и тем более – с двухэлектронными донорно-акцепторными и ван-дер-ваальсовыми связями очень хорошо объясняет более высокие температуры кипения и парообразования у металлов по сравнению с неметаллами. Более подробная информация о связях между ПЭИ элементов и их физическими свойствами будет дана в разделе 11, посвященном физическим и химическим свойствам веществ.

Для приведенной одноэлектронной связи в твердом теле можно рассчитать энергию, если предположить, что эта связь образуется аналогично связи H_2^+ и можно воспользоваться компьютерной программой, предназначенной для решения системы уравнений, составленных для молекулы H_2^+ .

Тем не менее в твердом состоянии одноэлектронная связь может также быть образована за счет перехода электрона одного атома в неионизированную оболочку другого атома по этой схеме:



или по этой схеме:



где дополнительный электрон появляется из объема металла или из других атомов. Эти системы не могут быть рассчитаны с той же точностью, что и химические связи в системах типа H_2^+ , поскольку сложно оценить изменение энергии электронов, не принимающих участия в образовании связи.

В процессе образования химической связи, как уже упоминалось, эффективный заряд увеличивается в результате взаимного сближения связываемых ядер, что должно приводить к увеличению потенциальной энергии электронов, не участвующих в образовании связи.

С другой стороны, увеличение числа электронов во внешней оболочке связываемых атомов уменьшает потенциальную энергию электронов, не участвующих в образовании связи. Это ведет к снижению потенциальной энергии системы, т. е. к уменьшению в выигрыше энергии в процессе образования связи – уменьшению энергии связи.

Высокая скорость перемещения электронов, близкая к скорости в органических полимерах с сопряженными связями и в хороших проводниках, позволяет нам предположить альтернативное объяснение электрической и тепловой проводимости металлов.

В случае органических полимеров высокая электрическая проводимость этих полимеров согласуется с высокой скоростью электронной изомеризации. Органические полимеры содержат сопряженные (одинарные и двойные) химические связи.

С точки зрения физики аналогия между высокой скоростью перемещения электронов и высокой электропроводностью не считается прямой. Вот почему предположение, что быстрая электронная изомеризация, которая встречается в твердых металлах и обусловлена низкими энергиями ионизации электронов в металлах

(как связывающих, так и несвязывающих) и большим количеством возможных состояний электронов с близкими значениями энергии, может быть, по крайней мере, вторым объяснением высокой электрической и тепловой проводимости металлов.

В этом случае предполагается, что электрический ток в металлах возникает не в результате перемещения свободных электронов, а в соответствии с механизмом электропроводимости в органических проводниках и сверхпроводниках (сопряженных полимерах), т. е. от атома к атому.

Два данных объяснения электрической проводимости металлов не являются альтернативными и имеют только незначительную количественную разницу. Например, электрон, связанный с атомом и имеющий энергию ионизации менее 0.5 эВ, не отличается по действию (поведению) от так называемого «свободного электрона», потому что этот электрон принимает участие в обмене энергией с электронами, энергия которых больше, чем 5 эВ, и которых в системе на порядок больше.

Таким образом, отличие металлов в твердом состоянии от неметаллов состоит в сравнительно высокой температуре, теплоте кипения и плавления; с другой стороны, общие свойства металлов обусловлены низкими значениями ПЭИ (<10) для атомов металлов.

Такое низкое значение ПЭИ обуславливает возможность образования сильной одноэлектронной связи, которая, в свою очередь, объясняет высокие температуры плавления и кипения металла, которые гораздо выше, чем у неметаллов.

С другой стороны, наличие большого числа возможных позиций для электронов с равными энергиями, участвующих в образовании одноэлектронной связи, предполагает высокую скорость перемещения связывающих электронов между одинаковыми минимумами энергии.

Высокая скорость перемещения связывающих электронов также очевидна у сопряженных (одинарные, двойные связи) органических проводников, что дополнительно доказывает, что это свойство проводимости системы является самым важным для лучшей электрической проводимости и что механизмы электрической проводимости в металлах и в органических проводниках идентичны.

Сходство между механизмами проводимости в металлах и органических проводниках (в обоих случаях электропроводность связывается с перемещением электронов) позволяет нам сказать, что механизм, где электроны передвигаются скачками от атома к атому, более вероятен, чем механизм, предполагающий наличие электронного газа, и, следовательно, механизм проводимости очень сильно похож на механизм электропроводности в газоразрядных трубках.

Кроме того, в пользу вышеупомянутого механизма электрической проводимости в металлах говорит тот факт, что, по крайней мере с точки зрения химиков, предположение о наличии свободных электронов (не связанных с атомами) не совсем убедительно. Это потому, что весь объем проводников заполнен атомами: 1) внешние оболочки которых не заполнены электронами до предела; 2) имеющими положительное сродство к электронам; 3) несущими положительный заряд. См. подробнее Приложение В.

8. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Вопрос о пространственном расположении молекул возникает тогда, когда один атом связан с 2, 3 или 4 другими атомами. В том случае, когда присоединяемые атомы имеют близкие с центральным атомом первые потенциалы ионизации, следует ожидать, что эти атомы будут располагаться на максимально возможных расстояниях друг от друга. Это обусловлено взаимным отталкиванием электронов.

Пространственная конфигурация молекулы не будет меняться, если первые потенциалы ионизации (ППИ) некоторых атомов будут отличаться от ППИ центрального атома и эти атомы будут присоединены к нему посредством другого типа связи. Это обусловлено выравниванием разных типов связи в молекуле. Из

стереометрии мы знаем, что максимальный угол между двумя лучами, исходящими из одной точки, 180° . В случае с тремя равнозначными лучами этот угол составляет 120° , а в случае с четырьмя – 109° . Экспериментальные данные по определению углов между линиями, соединяющими центральный и внешние атомы, подтверждают наши вычисления.

Теперь давайте рассмотрим случай, когда не все внешние электроны атомов образуют связи. Теория химической связи позволяет рассчитать изменение углов между лучами, вокруг которых вращаются несвязывающие электроны. При расчете мы предполагаем, что один из атомов, связанный ковалентной связью, имеет очень низкую ПЭИ. В этом случае ПЭИ атома считаем близким к нулю.

По уравнениям (6.16)–(6.18) было вычислено значение a – радиус окружности, по которой вращаются связывающие электроны.

Мы определили, как меняется значение a молекулы А–В, когда ПЭИ атома А изменяется от 17 до 5 эВ при двух постоянных ПЭИ атомов В (14 и 5 эВ), которые выражаются посредством следующих уравнений и показаны на рис. 8.1, a и b :

$$a = -0.0166x + 1.16 \quad (\text{ПЭИ}_B = 14 \text{ эВ}),$$

$$a = -0.016x + 1.7 \quad (\text{ПЭИ}_B = 5 \text{ эВ}),$$

$$x = \text{ПЭИ}_A.$$

Согласно этим уравнениям, когда ПЭИ атома А уменьшается, радиус электронной окружности увеличивается; когда ПЭИ атома В понижается, радиус орбиты увеличивается. В случае если ПЭИ атома В равно 14 эВ, радиусы электронных орбит a составляют соответственно 1; 1.1; 1.16 единиц радиуса Бора ($0.529 \text{ \AA}$) при ПЭИ атома А = 10; 5; 0.

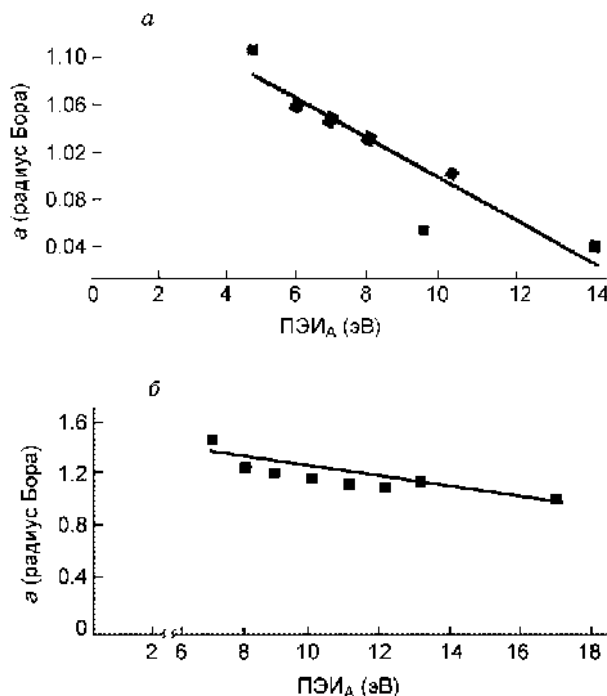


Рис. 8.1. Зависимость радиуса окружности a атома А от ПЭИ_А:

a – ПЭИ_В = 14 эВ; $б$ – ПЭИ_В = 5 эВ

Подобным же образом, когда ПЭИ атома В равно 5 эВ, радиусы электронных орбит a соответственно равны 1.54; 1.62; 1.7 единиц радиуса Бора, а ПЭИ атома А соответственно равна 10; 5; 0. Таким образом, согласно расчету, с уменьшением ПЭИ атомов А и В радиус связывающей электронной орбиты увеличивается. Когда ПЭИ атома А падает до нуля при постоянной ПЭИ атома В, радиус достигает максимального значения. Значит, когда ПЭИ атома В уменьшается, мы можем ожидать увеличения радиуса электронной орбиты.

Так мы можем спрогнозировать зависимость радиуса электронной орбиты a несвязывающей пары электронов атома: радиус этой орбиты должен увеличиться при уменьшении ПЭИ атома В.

Теперь давайте рассмотрим, какова зависимость пространственной структуры (т. е. значения угла между связями) у этой модели, которую можно представить следующим образом:

$$(:) mB(A)n,$$

где n означает количество атомов А, присоединенных к атому В; m – количество неразделенных пар электронов (:).

В этой модели угол между атомами А (угол АВА) определяется отталкиванием электронных орбит.

Во всех случаях, независимо от ПЭИ атомов А и В, радиус орбит у несвязывающих электронных пар больше, чем радиус орбит у связывающих электронных пар. Поэтому следует ожидать уменьшения отталкивания между электронными парами в следующем порядке:

$$\begin{aligned} &\text{Несвязывающая электронная пара} - \text{несвязывающая электронная пара} > \\ &\quad \text{несвязывающая электронная пара} - \text{связывающая} \\ &\quad \text{электронная пара} > \text{связывающая электронная пара} - \text{связывающая} \\ &\quad \text{электронная пара} \end{aligned}$$

Эта последовательность наблюдалась в ходе эксперимента и была обобщена теорией отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО), предложенной в 1940 г. Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом, а затем модернизированной Р. Дж. Гиллеспи и Р. С. Найхольмом.

Согласно сказанному выше, при снижении ПЭИ центрального атома межэлектронное отталкивание должно увеличиться, т. е. при снижении ПЭИ атома В величина угла АВА должна расти.

Экспериментальные данные показывают, что при уменьшении ПЭИ центрального атома уменьшается величина угла между связями. Например, в ряду NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 угол между связями составляет 107.3° ; 93° ; 91.5° и 91.3° соответственно.

ПЭИ этих элементов понижается в этой же последовательности: 14.5; 10.5; 9.8 и 8.6 эВ. Подобным же образом у ряда H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te угол между связями составляет 104.5° ; 92.2° ; 91° ; 88° . ПЭИ центрального атома этих молекул соответственно равна 13.6; 10.4; 9.75; 9.01 эВ.

В рамках теории отталкивания электронных пар валентной оболочки эти зависимости рассматривались как аномальные и требующие дополнительных предположений к объяснению.

Теория химической связи может объяснить полуколичественно зависимость, наблюдаемую в экспериментах по изучению пространственной структуры химических соединений без каких-либо дополнительных предположений.

Объяснение пространственного строения молекул теорией химической связи позволяет уточнить и модель атома.

В первом приближении рассмотрим однослойную модель атома. Так, например, в соответствии с пространственной структурой метана связывающие электроны вращаются по орбитам, расположенным в вершинах тетраэдра. Если энергия расположенных таким образом восьми электронов в молекуле сильно отличается от их энергии в атомах, то при образовании химической связи был бы значительно меньший выигрыш в энергии. Поэтому можно предположить, что размещение электронов в атоме почти не отличается от их расположения в молекуле.

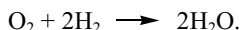
Более точно это заключение может быть сформулировано следующим образом. Электроны в атоме могут занимать различные позиции, что обуславливает существование нескольких электронных изомеров, причем высока вероятность присутствия изомера, в котором пространственное расположение электронов идентично их расположению в молекуле, образованной из этих атомов. Если атом имеет два электрона в наружной электронной оболочке, то можно предположить существование двух электронных изомеров. В одном изомере оба электрона вращаются на одной электронной орбите в одном направлении, тогда как в другом изомере электроны – на параллельных орбитах и в разных направлениях. Водород может существовать в двух модификациях – в виде орто- и параводорода. В молекуле ортоводорода *o*-H₂ (т. пл. –259.10 °С, т. кип. –252.56 °С) ядерные спины сонаправлены (параллельны), а у параводорода *p*-H₂ (т. пл. –259.320 °С, т. кип. –252.89 °С) – противоположны друг другу (антипараллельны). При очень низких температурах равновесие между ортоводородом и параводородом почти нацело сдвинуто в сторону последнего. При 80 К соотношение форм приблизительно 1:1. десорбированный параводород при нагревании превращается в ортоводород вплоть до образования равновесной при комнатной температуре смеси (орто : пара 75:25). Практически идентичные закономерности наблюдаются у гелия. В. Кеез в 1926 г. открыл наличие фазового перехода гелия-4 (4He) при температуре 2.17 К и назвал фазы гелий-I (выше 2.17 К) и гелий-II (ниже 2.17 К). В 1938 г. П. Л. Капица обнаружил, что у гелия-II отсутствует вязкость.

Близость двух форм водорода по энергии объясняется тем, что в том случае, когда электроны вращаются в противоположных направлениях, их магнитные моменты противонаправлены и, соответственно, в этом изомере дополнительный выигрыш энергии достигается за счет их магнитного притяжения. Доказательством корректности этого объяснения является зависимость равновесия между орто- и параводородами от температуры. При снижении температуры меняются практически все параметры молекулы: уменьшается среднее расстояние между ядрами, молекулы: уменьшаются магнитные моменты у электронов и т. д. Соответственно можно ожидать влияния температуры на соотношение изомеров, что и наблюдается в ходе эксперимента. Однако наличие данной закономерности только у водорода и гелия позволяет предполагать, что образование изомеров обусловлено взаимодействием магнитных моментов ядер водорода и гелия с электронами, находящимися на самых близких к ядру орбитах. Подтверждением этого предположения является то, что расхождение между расчетной и экспериментальной энергией гелиоподобных атомов зависит от заряда ядра. Если заряд ядра равен 20, то это расхождение не превышает 0.1 %. Такое хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента свидетельствует о том, что закон Кулона вполне удовлетворительно описывает энергетические закономерности водородо- и гелиоподобных атомов. Количественная оценка энергии атомов и химической связи более детально дана в Приложении В. Некоторое расхождение результатов расчета и эксперимента для водородо- и гелиоподобных атомов связано не только с явлением электронной изомеризации и электронной энтропии, но и с тем, что в реальных системах орбиты имеют не круговую, в эллиптическую форму.

9. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

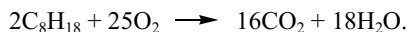
В ходе химического превращения разрушаются одни (старые) связи и образуются новые. Миллионы химических превращений одновременно протекают в живых организмах при температуре 20–35 °С. Как уже отмечалось, для разрушения химической связи требуется энергия, в среднем примерно равная 300 кДж/моль (что соответствует температуре ≈ 3000 К). В связи с этим неизбежно возникает следующий вопрос: *Как же возможно протекание многочисленных реакций при комнатной температуре, если для разрушения химической связи вещество нужно нагреть более чем до 2500 °С?*

Прежде чем начать обсуждать реакции, происходящие в живых организмах, рассмотрим самое простое взаимодействие, которое может быть легко воспроизведено в любой лаборатории. Одним из наиболее известных и подробно описанных является следующий эксперимент. Готовят смесь из двух газов – водорода и кислорода, реакция между которыми не может начаться самопроизвольно, и пропускают через нее электрический разряд или вносят горящую лучинку. Раздается звук небольшого взрыва из-за моментального взаимодействия кислорода и водорода по реакции:

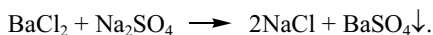


В ходе этой реакции связи в молекулах кислорода и водорода разорвались, и образовалась новая связь между атомами водорода и кислорода. Напомним еще раз, что для разрыва этих связей молекулы должны быть нагреты до температур выше 2500 °С. Конечно, можно предположить, что электрический разряд мгновенно нагрел смесь газов до требуемой температуры. Но если пропускать тот же разряд через каждый из газов отдельно, то можно увидеть, что температура газов при этом практически не меняется.

В двигатель автомобиля подается воздух (кислород) и бензин (смесь углеводородов), но без электрического разряда работа двигателя не начинается. При работе двигателя протекает реакция:



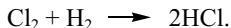
Легко можно наблюдать и такую реакцию, как взаимодействие растворов, например, хлорида бария (BaCl_2) и сульфата натрия (Na_2SO_4). В результате этого взаимодействия образуется белый осадок сульфата бария:



В ходе этой реакции происходит разрыв связей между барием и хлором и натрием и серой, хотя известно, что для этого эти вещества нужно нагреть до температуры свыше 5000°C .

Интересно отметить, что если высушить эти соли (BaCl_2 и Na_2SO_4) при температуре выше 200°C и затем смешать, реакция между ними происходить не будет.

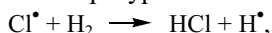
Вернемся к другому примеру – реакции взаимодействия газообразных хлора и водорода. Если смешать эти газы в темноте, то реакция между ними не происходит. Однако при кратковременном облучении светом моментально произойдет следующая реакция:



Какие же заключения могут быть сделаны на основе приведенных выше примеров? Реакции между молекулами, для разрыва связи в которых нужно затратить ≈ 300 кДж/моль (нагреть более чем до 2500°C), не могут протекать при комнатной температуре. Для осуществления таких взаимодействий необходимо их энергетически стимулировать (электрический разряд, свет или пламя) или внести третий компонент (воду).

Для того чтобы понять роль стимуляторов, их влияние на систему, начали изучать состав газов после соответствующих воздействий на реакционные смеси. Было обнаружено, например, что в смеси водорода и кислорода есть небольшие количества отдельных атомов водорода и кислорода, тогда как исходные газы таких атомов не содержат. Концентрация отдельных атомов ничтожно мала (меньше 0.01%) по сравнению с количеством молекул в смеси. Поэтому нельзя предположить, что мгновенное действие искры или светового луча приводит к разрыву связей в большинстве молекул, распаду их на атомы, которые затем вступают в реакцию

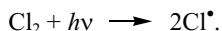
с образованием новых молекул. В то же время надо было понять, как присутствие особых частиц (отдельных атомов) в ничтожной концентрации приводит к взрывному взаимодействию всей массы молекул, до того бывших абсолютно инертными. В процессе выполнения и совершенствования лабораторных экспериментов были изучены взаимодействия отдельных атомов с молекулами и установлено, что радикал хлора взаимодействует с молекулой водорода при комнатной температуре:



а затем образовавшийся радикал водорода взаимодействует с молекулой хлора, что приводит к появлению нового радикала хлора:



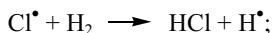
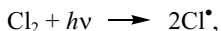
Процесс повторяется, протекая по так называемому цепному механизму. Полученные результаты позволяют понять, каким образом происходят подобные реакции. Рассмотрим реакцию взаимодействия хлора и водорода. Когда газовая смесь ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) облучается пучком света, под действием световой энергии ($h\nu$) очень небольшая часть молекул хлора диссоциирует на атомы:



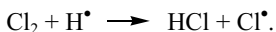
Приведенная схема объясняет, почему присутствие небольшого количества свободных радикалов приводит к превращению многих молекул. Каждый атом участвует в большом числе циклических преобразований. Экспериментально установлено, что взаимодействие между молекулами возможно по цепному механизму, где носителями цепи являются радикалы или ионы. Эта схема показывает, как в действительности протекают реакции между молекулами и какова роль стимулятора в реакции.

Механизм приведенной выше реакции складывается из следующих стадий:

зарождение цепи



развитие цепи



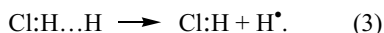
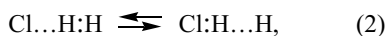
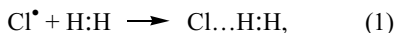
Сначала в этом взаимодействии все логично. Молекула хлора под действием порции световой энергии (сильное направленное энергетическое воздействие) распадается на атомы. Однако следующий этап – взаимодействие атома хлора с молекулой водорода – протекает при комнатной температуре без дополнительного воздействия на систему.

Эта схема химического взаимодействия позволяет уточнить ранее сформулированный основной вопрос следующим образом.

Почему для разрыва связи в молекуле Cl_2 требуется затратить более 100 кДж/моль (энергия кванта света), в то время как разрыв этой связи в присутствии атомарного водорода протекает без воздействия света при комнатной температуре?

Интересно отметить, что ответ на этот вопрос сначала был получен теоретически, и лишь потом это теоретическое предположение получило экспериментальное подтверждение. Т. е. теория строилась на весьма ограниченных экспериментальных данных, которые в изобилии появились после ее создания. Авторы полагают, что реакция в присутствии активных частиц (радикалов, ионов, координационно-ненасыщенных соединений) протекает не в одну, а в три стадии: 1) ассоциация, 2) электронная изомеризация, 3) диссоциация.

Например, в случае взаимодействия радикала хлора с молекулой водорода механизм этого превращения может быть описан следующим образом:

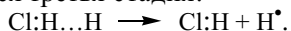


Здесь и далее двумя точками (электронная пара) обозначены ковалентные связи (по одному электрону наружного слоя от каждого атома), а тремя точками – ван-дер-ваальсовы связи.

Каждая из трех стадий (маршрутов) реакции была исследована экспериментально. Было установлено, что все три маршрута происходят при комнатной температуре и что скорость третьего этапа

близка к суммарной скорости взаимодействия атома хлора и водорода. Далее было найдено, что стадии 1 и 2 протекают со скоростью, по крайней мере, на два порядка выше, чем стадия 3. Таким образом, было установлено, что скорость всего процесса определяется третьей стадией, которая является *скоростьюопределяющей*, или *лимитирующей, стадией*.

Аналогично этому скорость многостадийного процесса, в котором стадии последовательны (что чаще всего и бывает), определяется или лимитируется самой медленной стадией. В приведенном примере лимитирующей является третья стадия:



На этой стадии разрываются ван-дер-ваальсовы связи, энергия которых равна ≈ 20 кДж/моль.

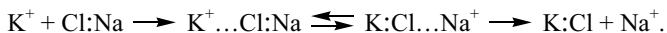
Реакция термической диссоциации молекулярного водорода протекает в одну стадию по схеме:



В этом случае определяющей стадией будет разрыв ковалентной связи, энергия которой равна или больше 200 кДж/моль (для водорода 430 кДж/моль). Более чем десятикратное различие в энергиях связи определяющих стадий объясняет, почему в присутствии радикалов реакция разрыва связи в молекулах протекает при комнатной температуре, тогда как в их отсутствие реакцию нужно нагреть более чем до 2000 °С.

Согласно цепному механизму реакции взаимодействия атома хлора и водорода, ван-дер-ваальсова связь между атомами водорода образуется вследствие электронной изомеризации. В результате такой изомеризации (переход одного электрона) прочная ковалентная связь (H:H) превращается в гораздо более слабую ван-дер-ваальсову.

Ионы взаимодействуют с насыщенными молекулами так же, как радикалы. Так, например, экспериментально было найдено, что катион калия взаимодействует с хлоридом натрия по следующей схеме:

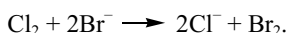


В этом случае мы можем предположить, что формирование ассоциата происходит через Д–А связь между катионом кальция (K^+) и хлоридом натрия (NaCl) за счет неподеленной пары электронов атома хлора. Согласно теории химической связи, при формировании Д–А связи связь между хлором и натрием ослабевает. Разрушение ослабленной ковалентной полярной связи в газовой фазе ускоряется за счет использования части энергии, которая освобождается в процессе образования Д–А связи между кальцием и хлором.

Как видите, 2 электрона перешли от связи $\text{Na}:\text{Cl}$ к связи $\text{K}:\text{Cl}$.

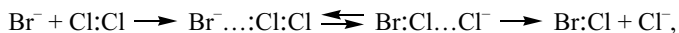
Таким образом, наличие этапа электронной изомеризации в схемах реакции объясняет, почему и как реакции протекают при комнатной температуре.

В школьных учебниках взаимодействие аниона брома с газообразным хлором описывается как окислительно-восстановительная реакция. Когда мы добавляем водный раствор хлора в бесцветный раствор бромид натрия, раствор NaBr становится оранжево-красным за счет образования брома. Таким образом, мы записываем уравнение:

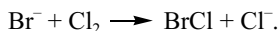


Однако прямое взаимодействие аниона брома (Br^-) с хлором (Cl_2), сопровождаемое переходом электронов от аниона брома к молекуле хлора, невозможно, так как энергия ионизации аниона брома равна 3.36 эВ, а сродство газообразного хлора к электронам равно 2.38 эВ.

В рамках предлагаемого подхода взаимодействие аниона брома с газообразным хлором описывается аналогично взаимодействию аниона с молекулой. Этот процесс протекает в два этапа:

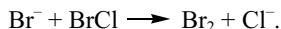


Электростатическая составляющая связей BrCl , Cl_2 и Br_2 соответственно равна 1.14; 1.18 и 0.93 эВ/моль. Сродство атомов хлора (Cl) и брома (Br) к электронам соответственно равно 3.6 и 3.36 эВ. Т. е. нет потери энергии в реакции:



Разница между электростатическими составляющими связей Cl_2 (1.18 эВ) и BrCl (1.14 эВ) равна 0.04 эВ (1.18–1.14). Однако имеется выигрыш в энергии из-за разницы в средстве к электрону атомов брома (3.36 эВ) и хлора (3.6 эВ), равный 0.24 эВ. Итого, выигрыш в энергии в этой реакции составляет 0.2 эВ (0.24–0.04).

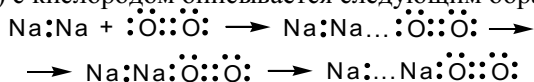
Рассмотрим выигрыш в энергии в ходе второй реакции:



Электростатическая составляющая в энергии связи Br_2 равна 0.93 эВ. Соответственно потеря энергии за счет формирования связей $\text{Br}-\text{Br}$ вместо связей $\text{Br}-\text{Cl}$ равна 0.21 эВ (1.14–0.93). Выигрыш в энергии на этой стадии, который достигается за счет разницы в средстве атомов хлора и брома к электрону, такой же, как и на первой стадии, т. е. 0.24 эВ, что увеличивает итоговый выигрыш в энергии (0.03 эВ). Таким образом, реакция протекает с выигрышем в энергии.

Промежуточные продукты, полагаемые в этой реакции – BrClCl и BrBrCl , – аналогичны хорошо известным стабильным соединениям типа I_3 . Подобным же образом, как мы описали взаимодействие аниона брома (Br^-) с галогенами, рассматриваются в учебниках другие реакции, называемые окислительно-восстановительными реакциями.

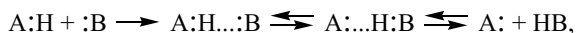
Подобие заключается в том, что во время реакции связывающие электроны (один или два) переходят из одного энергетического минимума к другому. Например, взаимодействие металлов группы I (Li , Na и др.) с кислородом описывается следующим образом:



Аналогично происходит взаимодействие между кислотами и основаниями. Новая электронная пара во время процесса изомеризации как бы «выжимает» другую электронную пару из оболочки атома.

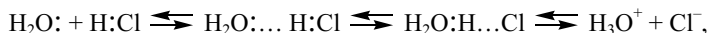
В отличие от взаимодействия анионов с молекулами, в данном случае ассоциат образуется за счет создания водородной связи, а не за

счет ван-дер-ваальсовых связей (ВВ). Это означает, что реакция протекает по следующей схеме:

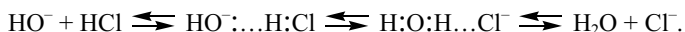


где В – это молекула с неподеленной электронной парой у одного из атомов (которая не принимает участия в образовании связи).

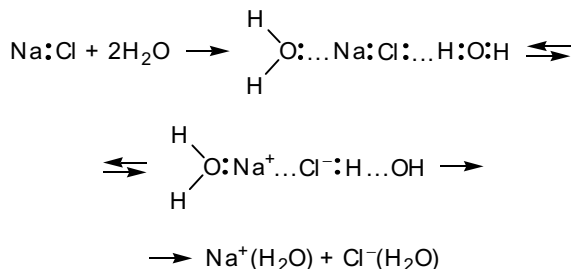
С образованием промежуточного соединения за счет водородной связи кислотная диссоциация протекает по следующей схеме:



а нейтрализация кислот основаниями по схеме:



Диссоциация солей происходит через образование донорно-акцепторной связи ($O:Na$), формирование водородной связи и связи водорода с галогеном ($Cl:H$).



Этот пример показывает, как в присутствии воды связь в молекуле $NaCl$, для которой разложение в газовой фазе или в углеводородном растворителе требует нагрева до $5000^\circ C$, распадается на ионы при комнатной температуре.

Как видно из сказанного, образование промежуточного соединения происходит за счет формирования всех видов динамических связей (см. разд. 6.8).

Обычно химическую реакцию можно проиллюстрировать следующим образом: молекулы, участвующие в реакции, распадаются на ионы, радикалы и т. д., которые в свою очередь образуют промежуточные соединения с исходными молекулами. Эти соединения отличаются от исходных молекул тем, что

промежуточное соединение имеет больше электронных изомеров, которые по сравнению с исходными молекулами обладают практически такой же потенциальной энергией.

В ходе электронной изомеризации электроны переходят от одного минимума к другому. Так как скорость перехода ядер более чем на один порядок меньше, чем скорость перехода электронов, ядра занимают промежуточное положение в молекулах.

Существование каждого электронного изомера определяется электронной энергией данного изомера. Чем больше энергия притяжения электронов к ядрам, тем больше концентрация изомера в смеси (и тем больше энергия связи). Концентрация изомеров пропорциональна $e^{E/2}$, где E – энергия электронного изомера. Энергия электронов измеряется значениями около 1500 кДж/моль.

Электростатическая часть энергии связи составляет около половины суммы электростатических составляющих связей в начальном (неизомеризованном) ассоциате, т. е. половину суммы электростатических составляющих ковалентных и водородных связей или ванн-дер-ваальсовых и равна около 100 кДж/моль. Это менее 7 % от среднего значения энергии электронов в молекуле. Последнее предполагает наличие электронно-ядерных изомеров в измеримых количествах в смеси.

Еще раз отметим, что концентрация изомеров экспоненциально зависит от потенциальной электронной энергии данного изомера как $e^{E/2}$. С другой стороны, скорость реакции перехода изомера в конечный продукт экспоненциально зависит от энергии разрушаемой связи:

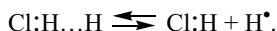
$$W = k e^{-E_{св}}$$

Чем больше энергия связи, тем меньше скорость реакции. Но с другой стороны, чем больше энергия связи, тем больше электронного изомера находится в смеси и тем меньше скорость преобразования его в конечный продукт. Т. е., на первый взгляд, изменение скорости и энергии активации можно оценить по скорости разрыва слабой связи в ассоциате (ВВ или водородная связь).

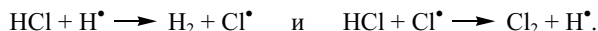
Энергия связи в ван-дер-ваальсовом комплексе (ВВК) составляет около 15 кДж/моль. Этот комплекс является более стабильным с

точки зрения термодинамики, чем продукты, образующиеся из него. Поэтому возможен вопрос: *Почему реакция не прекращается на стадии 2 (стадия образования ВВК)?*

Действительно, ВВК термодинамически более устойчив, чем конечный продукт



Равновесие сдвинуто влево при комнатной температуре. По результатам экспериментальных данных скорости прямых и обратных реакций очень большие даже при 300 К. Реакция достигает равновесия менее чем за 1 секунду. Концентрация HCl в начале реакции намного меньше, чем концентрация исходных продуктов. Взаимодействие H^- с HCl приводит к формированию первоначальных продуктов H_2 и Cl_2 по схеме:

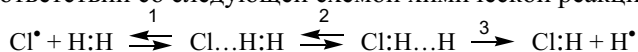


Эта схема осуществляется только после образования такой концентрации HCl в системе, что она становится соизмерима с концентрацией исходных веществ (H_2 и Cl_2).

Ранее образовавшийся атом водорода реагировал с Cl_2 , которого стало больше, чем HCl, по схеме: $\text{Cl}_2 + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$, т. е. с образованием конечного продукта и атома $\text{Cl}^\bullet$. Однако остается не ясно, *почему радикалы и ионы считаются активными частицами? Почему насыщенные молекулы не реагируют между собой?*

Мы вернулись к вопросу, приведенному в начале этой главы, только теперь мы можем ответить на него на более высоком уровне.

В соответствии со следующей схемой химической реакции:



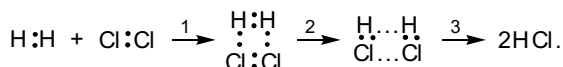
скорость реакции равна скорости третьей стадии, которая прямо пропорциональна концентрации изомеризованного ассоциата (ИА) (т. е. концентрации соединения Cl:H...H).

Концентрация ИА зависит от концентрации неизомеризованного ассоциата и от скорости стадии изомеризации. Чем больше концентрация неизомеризованного ассоциата (в нашем примере: Cl...H:H) и чем больше скорость изомеризации, тем больше

концентрация изомеризованного ассоциата в соединении и тем больше скорость всей реакции. Концентрация неизомеризованных ассоциатов определяется концентрацией исходных продуктов (в нашем случае Cl_2 , H_2 и энергии связи $\text{Cl}\dots\text{H}$ в соединении $\text{Cl}\dots\text{H}\cdot\text{H}$).

Для ответа на вопрос, почему насыщенные молекулы не вступают в реакцию между собой по механизму: **ассоциация – электронная изомеризация – диссоциация**, мы должны сравнить возможный механизм взаимодействия для насыщенных молекул и их взаимодействие по радикальному механизму.

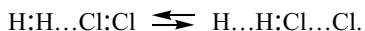
Согласно теории, механизм молекулярного взаимодействия водорода (H_2) и хлора (Cl_2) может быть показан следующим образом:



Теперь давайте сравним скорость каждой стадии радикальных и молекулярных механизмов. Начнем со стадии 1.

Образование комплекса, состоящего из четырех атомов, в результате реакции ассоциации (этап 1) является редким явлением по сравнению с возникновением ассоциата между радикальными и насыщенными молекулами, почти невероятным. Препятствием для его формирования является взаимное отталкивание связывающих электронов между атомами водорода и хлора.

Гораздо более вероятно формирование линейного комплекса типа $\text{H}:\text{H}\dots\text{Cl}:\text{Cl}$. Из этого комплекса в результате электронной изомеризации по схеме мы получаем:

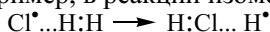


Образуется ассоциат, имеющий две ван-дер-вальсовы и одну ковалентную связь. Концентрация этого ассоциата значительно меньше, чем первоначального, неизомеризованного ассоциата. Первоначальный ассоциат имеет две ковалентные связи и одну ван-дер-вальсову ($\text{H}:\text{H}\dots\text{Cl}:\text{Cl}$). Электронная энергия в конечном ассоциате значительно меньше, чем в первоначальном, – менее 100 кДж/моль.

Концентрация неизомеризованных ассоциатов определяется по энергии связи между молекулами. Чем больше энергия, тем больше

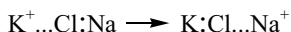
концентрация ассоциата. Энергия ван-дер-вадьсовой связи между насыщенными молекулами составляет менее 5 кДж/моль; для того чтобы разорвать связь радикал – насыщенная молекула, необходима энергия более 20 кДж/моль.

При изучении реакции электронной изомеризации было установлено, что скорость изомеризации зависит от расстояния между атомами и от числа электронов, переходящих в процессе изомеризации. Так, например, в реакции изомеризации:

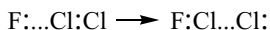


один электрон в ходе изомеризации проходит расстояние в 1.5 Å, скорость равна 10^{-13} с.

Переход двух электронов в реакции изомеризации:



осуществляется за время примерно 10^{-12} с, а при переходе двух электронов в реакции:



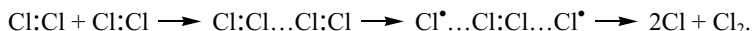
скорость изомеризации становится ниже, чем скорость ассоциативной реакции, она длится более 10^{-11} с. Таким образом, скорость изомеризации в случае молекулярного взаимодействия на два порядка ниже, чем в случае радикального цепного пути.

И, наконец, что самое важное, при разрушении ван-дер-вадьсовой связи у изомеризованного ассоциата в соответствии со схемой:



образуется радикал, который вступает в реакцию с молекулами водорода по цепному механизму, описанному выше.

Образование радикалов при взаимодействии водорода и хлора происходит не из-за взаимодействия водорода и хлора, а из-за более быстрой реакции:



В результате этой реакции конечный продукт не образуется. Более высокая скорость образования радикала в этом направлении обусловлена тем, что энергия связи у Cl_2 гораздо меньше, чем у H_2 .

При изучении механизма взаимодействия хлора с водородом при высоких температурах было установлено, что в результате прямого взаимодействия молекул хлора и водорода образуется менее 0.001 %

конечного продукта. Т. е. после образования около 0.05 % радикалов из Cl_2 реакция протекает по цепному радикальному маршруту.

Таким образом, молекулы могут начать взаимодействие между собой. Это взаимодействие происходит по тому же механизму: *ассоциация – электронная изомеризация – диссоциация*.

Однако это взаимодействие происходит значительно медленнее, чем при взаимодействии активных частиц (в первую очередь, радикалов и ионов) с насыщенными молекулами. Это обусловлено следующим: гораздо меньшим выигрышем в энергии при образовании начального ассоциата *насыщенная молекула – насыщенная молекула* по сравнению с ассоциатом *радикал – насыщенная молекула*; большими потерями энергии в результате реакции изомеризации начальных ассоциатов; более низкой скоростью электронной изомеризации.

Более высокая активность радикалов и ионов (по сравнению с насыщенными молекулами) обусловлена: 1) большей энергией связи *радикал – насыщенная молекула*; 2) большей скоростью изомеризации ассоциата и 3) большим выигрышем в энергии (в результате изомеризации количество ковалентных и ван-дер-ваальсовых связей не изменяется). Взаимодействие между насыщенными молекулами протекает по цепному механизму; радикалы или ионы играют роль активных промежуточных частиц.

Реакции между насыщенными молекулами при нормальных условиях ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) практически не протекают. Когда в системе присутствуют активные частицы, такие как ионы, радикалы и т. д., скорость реакции между насыщенными молекулами резко возрастает.

В тех случаях, когда первоначальные насыщенные молекулы образуют более прочные связи друг с другом, чем обычные ВВ связи, образовавшиеся ассоциаты превращаются в электромеры, электронная энергия которых идентична энергии начальных ассоциатов. В результате электронной изомеризации взаимодействие между этими молекулами происходит на большой скорости, обычно ограниченной только диффузией. Примерами таких реакций могут служить диссоциация солей в воде, нейтрализация кислот щелочами и основаниями Льюиса. Эти реакции были подробно описаны выше.

Скорость этих реакций практически не зависит от температуры, и температура не оказывает влияния на скорость электронной изомеризации, которая намного выше, чем скорость диффузии.

Объяснение химической реакции, предполагающее, что реакции происходят в результате столкновения молекул с высокой кинетической энергией, существует уже более 150 лет.

В 1868 г. Лотар Мейер заявил: «Химические явления должны рассматриваться, как если бы они были проблемами механики». Это заявление служит эпиграфом к главе «Скорость и механизмы химических реакций» в книге Ричарда Е. Дикерсона, Гарри Б. Грея и Гилберта Р. Хейта, мл. «Основные законы химии» (М.: Мир, 1982). В учебники начала XX века включены рисунки, на которых взаимодействующие молекулы сближаются с такой большой кинетической энергией, что в результате столкновения распадаются на атомы (см. рис. 9.1).

В главе, посвященной химическим реакциям, рассматривается только влияние температуры и концентрации исходного вещества на скорость реакции.

Химические реакции иллюстрируются реакциями осаждения, реакциями нейтрализации кислот основаниями, а также окислительно-восстановительными реакциями.

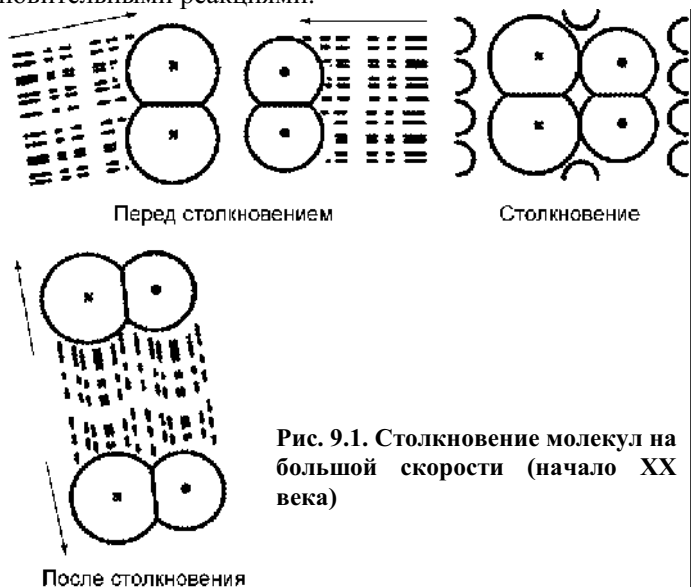


Рис. 9.1. Столкновение молекул на большой скорости (начало XX века)

Все эти реакции протекают при комнатной температуре. Кинетическая энергия молекул при комнатной температуре порядка 2–4 кДж/моль, а энергия связей, разрывающихся в ходе реакции, составляет 200–500 кДж/моль. Т. е. те молекулы, которые имеют достаточно кинетической энергии для разрыва первоначальных связей, измеряются концентрацией порядка e^{-100} .

В рамках до сих пор существующих теорий в реакцию вступают насыщенные молекулы.

За 150 лет существования механического подхода к химическим явлениям был открыт электрон, была выяснена структура атома, было установлено, что в химических превращениях изменяется электронная энергия.

За время существования этой парадигмы, которая была подтверждена только вычислениями четырех реакций типа $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, было установлено, что эти реакции протекают по радикальному механизму.

Были изучены механизмы миллионов реакций – преимущественно в органической химии.

Уже более 50 лет реакции в органической химии подразделяются на

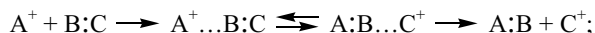
- 1) нуклеофильные реакции (с активной анионной частицей),
- 2) электрофильные реакции (активная катионная частица) и
- 3) радикальные реакции.

Было обнаружено, что ионы и радикалы с высокой скоростью вступают в реакцию с насыщенными молекулами. Установлено также, что скорость их взаимодействия с молекулами на 10 порядков выше, чем скорость взаимодействия отдельных молекул между собой.

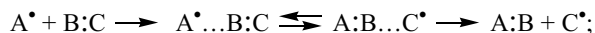
Авторы предложили теорию элементарных взаимодействий (ТЭВ), которая стала *химической Теорией химических реакций* (ТХР), а не механической теорией химических реакций. В рамках этой теории было доказано, что основную роль в разрушении старой химической связи играет переход связывающих электронов от старой связи к новой, образующейся в ходе реакции.

Как правило, в ходе этого процесса абсолютное значение потенциальной энергии электронов увеличивается. Это означает, что электроны в продуктах реакции ближе к ядрам, чем в исходных соединениях. Модели химических реакций взаимодействия ионов и радикалов с насыщенными молекулами можно проиллюстрировать следующим образом:

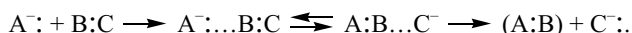
для катионов:



для радикалов:



для анионов:



При участии катионов и радикалов разрушение старой связи обусловлено отталкиванием ядер атомов В и С из-за возникающего отсутствия или уменьшения количества связывающих их электронов.

В случае с анионными реакциями разрыв связи между атомами вызван взаимным отталкиванием между электронами внешней оболочки атома В и анионом C^- .

Какова физическая природа явления, называемого электронно-ядерной изомеризацией?

Как было показано в Теории химической связи, электроны в молекулах находятся в минимумах энергии.

За счет какой энергии электрон может переходить из одного минимума в другой?

Затруднение с ответом на этот вопрос было вызвано одним препятствием из квантовой механики, которое предполагает, что электрон не может изменить свою энергию в интервале $2\div 3$ эВ.

В рамках теории ТХР обмен энергией между электронами не только предполагается, но даже доказывается.

Электронная энергия молекул в основном определяется энергией ядер. Закон Максвелла–Больцмана описывает распределение колебательной, вращательной и поступательной энергии ядер. Соответственно, мы можем предположить, что этот закон также описывает и распределение энергии электронов.

Кроме этого механизма передачи энергии, который можно рассматривать как механизм поступательного движения атомарных систем (электроны и ядра), может быть и другой механизм изменения энергии, аналогичный механизму для колебательных систем.

Если при поступательном движении энергия переходит от частиц с большей энергией к частицам с меньшей энергией, то в случае колебательного движения энергия перехода определяется фазой колебания, а не абсолютным значением. Вспомним обмен энергией между маятниками, колеблющимися на одной оси (см. рис. 9.2).

Оба механизма предполагают накопление достаточного количества энергии электронов для преодоления барьера, который разделяет минимумы, так как средняя энергия только внешних электронов в системе равна 12 эВ.

Определить энергию барьера, который должны преодолеть электроны, можно путем следующих размышлений.



Рис. 9.2. Колыбель Ньютона (маятник Ньютона)

Согласно ТХР, выигрыш в энергии при образовании химической связи обусловлен приближением ядер к связывающим электронам, расположенным между ними. В системе $D...H:T$ переход электронов от ковалентной связи ($H:T$) к ван-дер-вальсовой ($D...H$) с образованием $D:H...T$ связан с удалением электрона от атома T и

приближением к атому Н. Т.е. верхняя граница барьера при переходе одного электрона от связи Н:Т к атому Н составляет половину выигрыша в энергии (энтальпия) при образовании связи и может быть оценена в 1 эВ.

Удаление от одного ядра атома Т с одновременным приближением к ядру атома (Н) существенно не меняет общей потенциальной энергии системы, и, следовательно, высота барьера значительно ниже (близка к нулю), а не 1 эВ.

Поэтому, когда электрон удаляется от атома Т и приближается к двум атомам D...Н при переходе, высота барьера должна составлять $0 \div 0.2$ эВ; т.е. высота, которая легко преодолевается электронами со средней энергией в 12 эВ.

Электрон в атоме имеет энергию около 12 эВ. Следующее уравнение для кинетической энергии

$$E = mv^2/2$$

помогает определить скорость электронов:

$$v = (2E/m)^{0.5} = (2 \cdot 10 \cdot 96 \cdot 10^3 / 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 6.02 \cdot 10^{23})^{0.5} \approx \\ \approx 10^6 \text{ м/с} = 10^{16} \text{ Å/с.}$$

Для случая, когда атомы в системе соединены сопряженными и несопряженными связями, скорость электронов была измерена экспериментально. Сопряжение связей в простейшем случае – это чередование простых и кратных связей в структурной формуле соединения, ведущее к повышенной термодинамической устойчивости. Наиболее характерная химическая особенность сопряженных систем – способность вступать в реакции не только с участием одной кратной связи, но и всей сопряженной системой как единого целого.

Скорость движения электронов по орбите:

$$v = 10^{17} e^{-2d/L},$$

где d – это расстояние в Å (в нашем случае 1 Å), а L – коэффициент, равный 6.5 в сопряженных системах и 0.7 в несопряженных.

Согласно этому уравнению, скорость перехода электронов для сопряженных систем можно оценить в 10^{17} Å/с, а для несопряженных

– 10^{16} Å/с, т. е. значениями, близкими к расчетным. Это величины одного порядка.

Колебательная система может иметь еще один механизм, имитирующий переход электронов. В этой системе электрон передает свою энергию другому электрону, который может вращаться по параллельной окружности.

В результате такого обмена связь, которая до этого была ковалентной, например, в системе D...H:H, становится ВВС, и, наоборот, ВВС превращается в ковалентную D:H...H. Время таких переходов можно определить по частоте вращения электрона, которая составляет около 10^{-16} с. Возможно одновременное существование обоих механизмов. Система находится в динамическом равновесии, диктуемом законами термодинамики, т. е. скорость взаимных переходов определяется по изменению свободной энергии.

Колебательная система переходит из одного состояния в другое с одинаковой скоростью, независимо от изменения свободной энергии. Опыт показывает, что наблюдаются случаи перехода электронов, когда скорость перехода зависит от изменения свободной энергии, а также случаи, когда она не зависит.

Механизм, который обычно приводится в учебниках, описывающих переход электронов в молекулярных системах, предполагает туннельный переход электронов. В настоящее время наиболее популярен механизм, предложенный Р. Маркусом (лауреатом Нобелевской премии 1993 года), полагающим, что туннельный переход – это редкое явление.

Наше объяснение изомеризации заключается в следующем. В ходе электронной изомеризации электроны перемещаются между тремя атомами А, В и С (рис. 9.3).

В крайнем положении у атома А электроны находятся в небольшой потенциальной яме в 0.2 эВ, при этом они испытывают воздействие двух зарядов атома В и С. Электроны начинают движение в сторону этих атомов. По инерции они «проскакивают» атом В. Ситуация повторяется в крайнем положении электронов у атома С, но теперь на электрон действует

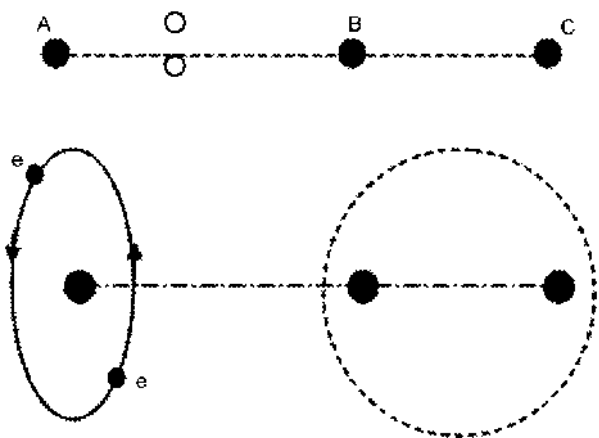


Рис. 9.3. Реверсивное движение связывающих электронов между ядрами другая пара А и В. Возникает реверсивное движение между атомами А и С, в результате которого связи между атомами А, В и С выравниваются по длине и энергии. Колебательные движения ядер, с одной стороны, инициируют изомеризацию, с другой стороны, скорость движения ядер на несколько порядков ниже, чем скорости движения электронов, поэтому ядра в молекуле занимают промежуточную позицию. В результате явления изомеризации уменьшается глубина потенциальной ямы для электронов. Для протекания электронной изомеризации необходимо, чтобы частицы подошли друг к другу на расстояние $3 \text{ \AA}$ и находились на этом расстоянии не менее 10^{-13} с . Скорость изомеризации оценивается в $10^{13} \text{ \AA/с}$, а скорость реакции замещения $10^9 \text{ \AA/с}$, т. е. изомеризация никак не ограничивает протекание химической реакции (расчеты см. «Как образуется химическая связь и протекают химические реакции»).

10. КАТАЛИЗ

Катализ – это ускорение химической реакции под действием катализатора.

Теории активных столкновений и переходного состояния не могут объяснить, почему скорость каталитической реакции много выше, чем некаталитической. Общим недостатком этих теорий явилось то, что они основаны на неправильном понимании хода простой (некаталитической) реакции, т. е. в их основе лежит теория абсолютных скоростей и протекание реакции через переходное состояние, для образования которого требуется кинетическая энергия.

Интересно, что в рамках теории катализа неадекватность общепринятой теории химических реакций представляется даже более наглядной.

Химическое исследование каталитических реакций показало, что они протекают через промежуточные соединения, которые в гетерогенном катализе обладают значительно меньшей кинетической энергией и концентрация которых, согласно термодинамическим соображениям (резкое снижение энтропии при образовании), должна быть значительно ниже, чем исходных. Таким образом, определение «катализ – ускорение реакции по сравнению с ее некаталитическим путем» – в рамках принятых представлений о химических реакциях (скорость химической реакции пропорциональна концентрации и кинетической энергии реагирующих частиц) противоречит модели химической реакции.

Свет на действие катализатора проливает G-теория элементарных взаимодействий.

Согласно этой теории, взаимодействие насыщенных молекул протекает по следующей схеме:

- насыщенные молекулы диссоциируют на активные частицы, которые взаимодействуют далее с исходными реагентами по цепному маршруту;
- скорость реакции определяется концентрацией активных частиц в системе;

• их концентрация может быть увеличена путем повышения температуры (в результате термической диссоциации), введением в систему извне активных частиц (ионов, радикалов, координационно-ненасыщенных соединений), облучением светом (фотохимические реакции), введением в систему веществ, которые образуют активные частицы при более низких температурах и легче, чем исходные соединения.

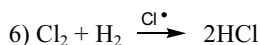
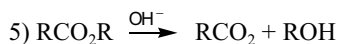
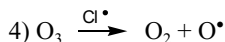
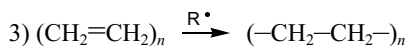
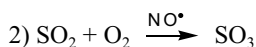
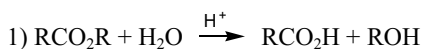
Взаимодействие насыщенных молекул между собой, как было сказано выше, происходит по цепному механизму: *ассоциация – электронная изомеризация – диссоциация*. Активными частицами в химической реакции являются радикалы, ионы, координационно-ненасыщенные соединения. Скорость химической реакции определяется концентрацией активных частиц в системе.

Катализатор – это вещество, увеличивающее количество активных частиц в системе.

Введенный в химическую реакцию катализатор создает активные частицы при более низких температурах и легче, чем исходные соединения. При этом активные частицы, поставляемые катализатором, могут образовывать с молекулами исходного реагента промежуточное соединение либо с одним, либо с обоими исходными компонентами.

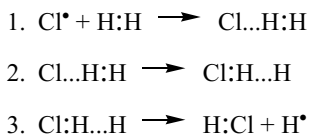
После полного цикла промежуточных химических взаимодействий катализатор восстанавливает свой химический состав.

В качестве примеров ускорения каталитических реакций при введении в систему активных частиц наиболее часто приводятся следующие реакции:



Каталитическая реакция также проходит три стадии: *ассоциация* – *электронная изомеризация* – *диссоциация*.

Рассмотрим последний пример. Механизм этого превращения описывается следующим образом:



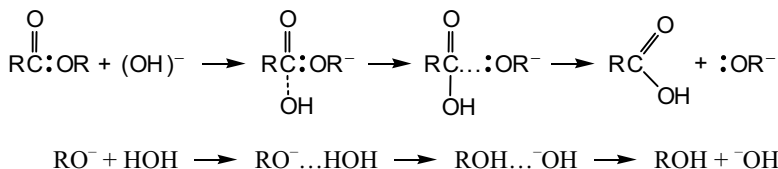
На стадии *ассоциации* возникает новая слабая ван-дер-ваальсова связь (обозначаемая здесь ...) исходного компонента с активными частицами, поставляемыми катализатором. Образуется промежуточное соединение.

На стадии *изомеризации* старая прочная ковалентная связь (обозначаемая здесь :) в промежуточном соединении в результате изомеризации становится слабой водородной, а новая ван-дер-ваальсова связь становится ковалентной.

На стадии *диссоциации* разрываются «ослабленные» связи в промежуточном соединении, и оно диссоциирует на конечный продукт и активную частицу.

Лимитирующей стадией в этом взаимодействии является стадия диссоциации. Скорость этой стадии определяется концентрацией промежуточного соединения. Концентрация промежуточного соединения зависит от концентрации активных частиц в системе и от разности энергий связи разрушаемой и связи образуемой. Чем меньше энергия разрушаемой связи, чем больше энергия образуемой связи и чем больше концентрация промежуточного соединения, тем быстрее протекает реакция диссоциации.

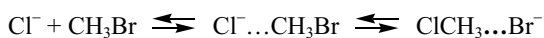
Механизм ускорения процесса гидролиза в сложных эфирах в присутствии оснований является иллюстрацией изложенных выше положений.



При введении в систему основания создается концентрация гидроксильных ионов на много порядков больше, чем в воде.

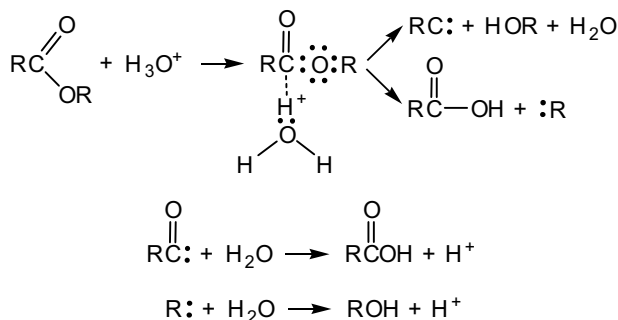
Когда концентрация $(\text{NaOH})^-$ равна 0.01 моль/л, концентрация гидроксила в 10^5 раз больше, чем его концентрация в чистой воде. Как видно из схемы, катализатор не меняет механизм реакции, но он увеличивает концентрацию гидроксильного аниона, что определяет скорость процесса.

Этот механизм аналогичен известному механизму нуклеофильного замещения:



Образование ассоциата и электронная изомеризация этого ассоциата в другой ассоциат были изучены с помощью спектрального анализа.

Кислотный катализ гидролиза эфира можно проиллюстрировать схемой:



В то же время теория элементарных взаимодействий не запрещает протекание молекулярных реакций; скорости приведенных выше реакций гораздо ниже скоростей каталитических превращений. Как уже неоднократно подчеркивалось, основными причинами малой скорости молекулярного взаимодействия являются низкая концентрация промежуточных ассоциатов и существенно более низкие скорость и степень электронной изомеризации.

Иллюстрацией взаимодействия катализатора с обоими исходными компонентами является реакция гидроформилирования, которую мы рассмотрим ниже. Такой механизм катализа типичен для

биологических систем, в которых катализаторами являются ферменты (энзимы).

Активными частицами в этих реакциях выступают координационно-ненасыщенные соединения, именуемые *коненсами*.

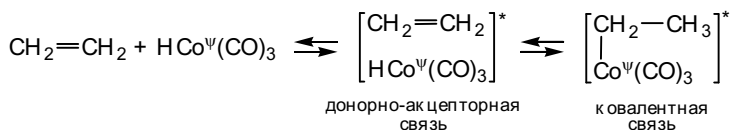
Координационно-ненасыщенным соединением называется координационное соединение, в котором количество электронов во внешнем слое у элементов IV и V периодов, рассчитанное по правилам валентных схем, меньше 18.

Само название «координационно-ненасыщенное соединение» уже давно используется в литературе для обозначения координационных соединений с числом лигандов меньшим, чем известное координационно-насыщенное соединение. Введение сокращения «коненс» не внесло в науку нового понятия, а диктовалось удобством – «цепные коненсные реакции». Термин «коненс» также имеет дополнительный смысл, так как с его помощью можно выделить тип реакции, отличающийся по характеру промежуточных частиц от ионных и радикальных.

Целесообразность выделения коненсов в самостоятельный класс со специальным названием определяется не только спецификой круга реакций, в которых принимают участие коненсы, но и широтой этого круга (реакции координационных соединений, катализ с комплексными катализаторами).

Атомы коненсов катализируют молекулярное взаимодействие в ряде производственных процессов, таких как синтез аммиака из водорода и азота, получение альдегидов из водорода (H_2), оксида углерода (CO) и олефинов в процессе гидроформилирования и т. д.

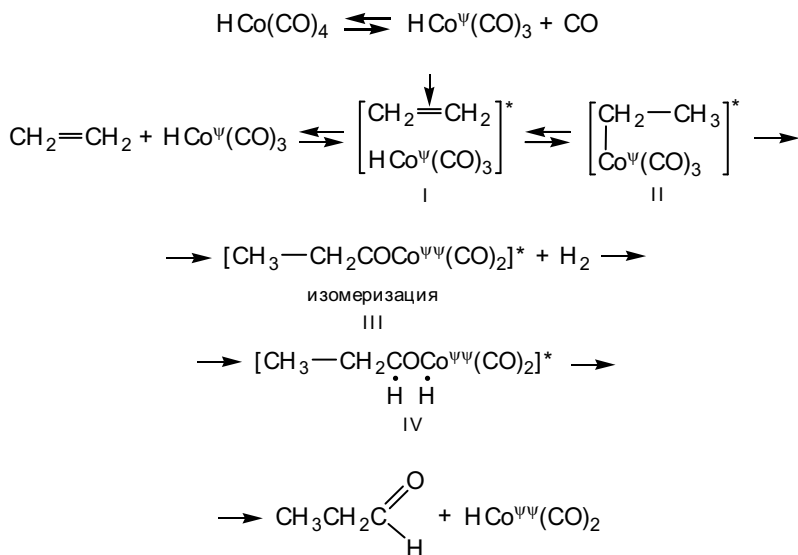
Коненсы, будучи способными к активной ассоциации, считаются статически активированными, в то время как промежуточные составляющие, получающие энергию из экзотермических реакций, являются динамически активированными. Статическую и динамическую активацию схематично можно проиллюстрировать на примере образования динамических связей из олефина и гидрокарбонила кобальта и преобразования комплекса динамических связей в алкилкарбонил:



В схематических реакциях цепи статически активированных соединений невозможно увидеть наличие динамически активированных частиц в каталитических реакциях и возможность образования статически активированных частиц по цепному механизму.

Данные примеры демонстрируют механизм действия катализаторов: каталитический механизм протекает через статически или динамически активированные продукты, определяя высокую скорость каталитических реакций.

Для того чтобы проиллюстрировать механизм катализа, мы можем рассмотреть схему реакции гидроформилирования. Гидрокарбонил кобальта диссоциирует по схеме:



* Здесь знаком * обозначаются динамически активированные соединения – соединения, обладающие запасом энергии.

В промежуточном соединении I этилен $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]$ соединяется с коненсом $\text{HCo}^\Psi(\text{CO})_3$ донорно-акцепторной связью с выделением энергии, образуя соединение II.

Вспомним, что донорно-акцепторная связь (ДАС) в 2 раза слабее, чем ковалентная, и, следовательно, при ее образовании выделяется энергии в 2 раза меньше, чем при образовании ковалентной связи.

На следующей стадии донорно-акцепторная связь соединения II в ходе электронной изомеризации превращается в ковалентную, также с выделением энергии и образованием коненса.

Энергия, которая выделяется в результате изомеризации связей, может быть использована для разрыва ослабленных связей.

В комплексах I и II оксид углерода (CO) связан с кобальтом донорно-акцепторной связью. При образовании соединения III вместо одной из этих донорно-акцепторных связей образуются две ковалентные связи также с выигрышем энергии и образованием коненса. Далее этот коненс образует ДАС с водородом – соединение IV, которое в результате изомеризации превращается в конечные продукты, где атомы водорода соединены с атомами углерода двумя ковалентными связями.

Таким образом, в результате изомеризации связи ослабляются, и выделившаяся энергия идет на разрыв этих ослабленных связей. Все стадии происходят с выделением энергии и образованием коненсов, которые продолжают вести цепную коненсную реакцию.

Такая детализация помогает *выяснить роль коненсов в катализе*. Наличие вакантных мест у коненсов (с близкой энергией) делает возможным процесс электронной изомеризации, вызывая тем самым появление ионов и радикалов. Образование ассоциатов ионов и радикалов с насыщенными молекулами (стадия II), за которым следует электронная изомеризация, ведет к образованию слабых связей, которые могут быть разрушены энергией, выделяющейся при связывании лиганда с коненсом (стадия IV).

Примеры механизмов ускорения реакций посредством первого и второго варианта хорошо описаны в книгах «Как образуются химические связи и протекают химические реакции» и «Технология оксосинтеза».

Работы, доказывающие существование коненсных цепных реакций и коненсного цепного катализа, были нами опубликованы в ряде докладов. См. доклады по катализу на сайте [www. itchem.ru](http://www.itchem.ru).

11. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

11.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В процессе развития естествознания были введены новые понятия: атом – наименьшая частица элемента, молекула – наименьшая частица вещества.

Преобразования, происходящие без какого-либо изменения структуры или состава молекул, получили название *физических*. Преобразования, сопровождающиеся изменением структуры и(или) состава молекул, стали называть *химическими*. Разница между физическими и химическими процессами хорошо видна. К физическим процессам относятся такие явления, как *плавление и испарение* (парообразование) веществ; к физическим свойствам – *блеск, твердость, плотность, цвет, электропроводность* и т. д.

Химические свойства в основном характеризуются способностью веществ вступать в химическое взаимодействие. *Растворимость веществ* и их *диссоциация* в растворе занимает некоторое промежуточное положение между физическими и химическими процессами.

Представленная в этом учебном пособии теория химической связи, названная С. Дж. Хавкинсом (членом Рабочей группы Американского химического общества по вопросам образования, 1980 г.) G-теорией, объясняет причины разнообразия свойств. Согласно G-теории, связи, разрушаемые в химических и физических процессах, имеют одну и ту же электростатическую природу, но разное значение энергии. Существуют три основных типа связи.

Первый тип включает связи, образованные за счет энергии сродства к электрону обоих связываемых атомов (*ковалентные, гомо- и гетерополярные* связи).

Второй тип включает связи, образованные за счет энергии сродства к электрону только одного из связываемых атомов – *донорно-акцепторные* связи.

Третий тип включает связи, в которых не используется энергия сродства к электрону ни одного из связываемых атомов, – *ван-дер-ваальсовы* связи.

Все три типа связей имеют одну и ту же электрическую природу. Наибольший выигрыш энергии в процессе образования связи обусловлен концентрацией положительного заряда (70–90 %) и сродством атомов к электрону (30–10 %). Несмотря на то, что на долю сродства атома к электрону приходится менее 30 % от общего выигрыша энергии, исключение последнего может привести к снижению энергии связи на порядок. Происходит это потому, что эти 30 % энергии притяжения (притяжение электрона ядром) составляют 300 кДж/моль, что соизмеримо с суммарной энергией химической связи.

Приведенное выше соотношение между вкладами в общую энергию связи связано с энергией притяжения электронов ядром. Однако такое распределение энергии условно. Поскольку природа всех трех типов связи идентична, эти связи различаются только энергией, необходимой для разрушения этих связей (или выделяемой при образовании). И действительно, для разрушения связей первого типа требуется энергия, равная 50–500, второго типа – 25–200 и третьего типа – 5–30 кДж/моль.

В соответствии с термодинамикой, в частности с электронной теплоемкостью веществ, энергия системы может быть рассчитана по уравнению

$$E = 10kT, \quad (11.1)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Определенная по этому уравнению температура, при которой могут быть разрушены связи всех трех типов, составляет соответственно 4000, 1500 и 400 К.

Как уже отмечалось ранее, атомы часто связаны друг с другом разными типами связей. Например, в твердых металлах каждый атом связан с другими атомами динамическими (одинарной, двойной, тройной или донорно-акцепторной) связями. Исторически эти связи называют *металлическими*. Среди особого вида связей следует назвать сопряженные (представляющие собой комбинацию одинарных и двойных связей) и ароматические связи (например, в молекуле

бензола). Каждый из этих типов связи проявляется в специфических свойствах соответствующих веществ.

Как уже отмечалось, если атом связан с другими атомами связями различных типов, энергия разрыва слабой связи увеличивается, тогда как энергия разрыва более прочной связи, наоборот, уменьшается. Например, энергия разрыва связи в молекуле бензола составляет 520 кДж/моль, тогда как энергия одинарной и двойной углерод-углеродных связей равна соответственно 350 и 600 кДж/моль. Как правило, энергия разрушения слабых связей увеличивается с ростом числа прочных связей и их энергии.

Максимальное число прочных ковалентных связей образуют атомы элементов, у которых внешний электронный слой заполнен наполовину (см. разд. 6.3). Когда число наружных электронов становится больше или меньше половины числа электронов полностью заполненного внешнего слоя, разрушение связи между атомами становится более легким.

При уменьшении числа электронов во внешнем слое возрастает число донорно-акцепторных связей за счет уменьшения числа ковалентных связей. А с увеличением числа электронов число ковалентных связей увеличивается и вместо донорно-акцепторных появляются очень слабые ван-дер-ваальсовы связи.

Углерод в виде алмаза (углерод образует четыре идентичные связи) является самым твердым веществом. Его коэффициент сжатия $1.6 \cdot 10^{-7}$ см²/кг, температура плавления более 3550 °С, температура кипения 4827 °С. Теплота парообразования кристаллического углерода 718 кДж/моль, теплота плавления 104 кДж/моль. Углерод-углеродные ковалентные связи являются наиболее прочными. Таким образом, физические свойства алмаза находятся в соответствии с G-теорией химической связи.

В том случае, когда в наружном слое атома находится один электрон и его первый потенциал ионизации меньше 500 кДж/моль, следует ожидать резкого снижения энергии связи в металлах, образованных из таких атомов. Этим объясняются очень низкие температуры плавления и кипения, низкие значения теплоты фазовых переходов.

Именно такие свойства характерны для щелочных металлов. Например, для цезия и лития температура плавления составляет

соответственно 28 и 179 °С, теплота плавления 2 и 3 кДж/моль, теплота парообразования 67 и 148 кДж/моль. Все эти металлы очень мягкие. Согласно G-теории химической связи, расстояние между их ядрами в кристаллах много больше, чем в случае других металлов, что и определяет их низкую плотность (плотность некоторых из них даже меньше плотности воды).

Физические свойства веществ определяются не только числом электронов во внешнем слое атома, но и типом связи, которую данный атом образует. Как известно, атомы способны образовывать не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи. Например, наружный слой в молекулах N_2 и O_2 заполнен полностью (содержит восемь электронов). В жидком и твердом состоянии как N_2 , так и O_2 образуют кратные связи между атомами и ван-дер-ваальсовы между молекулами.

Температура плавления твердого азота составляет –209 °С, а кипения –195 °С, его теплоты плавления и парообразования – соответственно 0.72 и 5.38 кДж/моль. Температуры плавления и кипения кислорода равны –128 и –183 °С соответственно.

Известно, что физические свойства элементов определяются не только электронной структурой их атомов, но и атомной массой. Влияние атомной массы элемента на плотность вещества ясно без дополнительных объяснений. Влияние массы ядер на теплоту плавления и теплоту парообразования вытекает из кинетической теории газов. В соответствии с этой теорией, чем выше атомная масса, тем меньше кинетическая энергия при той же температуре. Атомы и молекулы с большей массой при близких значениях потенциальной энергии приобретают соответствующую кинетическую энергию при более высокой температуре. Кроме массы ядер на физические свойства веществ влияет их пространственная структура (см. разд. 8).

Воспользуемся для объяснения физических свойств веществ G-теорией химической связи. Когда число электронов в наружном атомном слое равно четырем, что соответствует половине от полного заполнения, вещества имеют наивысшую температуру кипения и теплоту парообразования. Любое изменение этого числа приводит к уменьшению этих характеристик. Такая зависимость наблюдается для первых 20 элементов. Она наиболее наглядно проявляется при сопоставлении свойств щелочных и других металлов.

Как отмечалось ранее, низкие значения температуры и теплоты плавления и парообразования (кипения) у азота и кислорода связаны с образованием кратных связей. Аномальные свойства галогенов объясняются полной застройкой наружного электронного слоя при образовании двухатомных молекул этих веществ.

Зависимость энергии связи от первого потенциала ионизации для двухатомных молекул имеет максимум. Элементы, находящиеся в середине периода, т. е. имеющие по четыре электрона в наружной оболочке, образуют соединения не только с максимальным числом ковалентных связей, но и с максимальной их энергией. Таким образом, можно ожидать, что зависимость физических свойств простых веществ от ПЭИ элементов будет иметь аналогичный характер. Сравнение зависимости от ПЭИ физических характеристик некоторых элементов и энергии связи для гомоядерных двухатомных молекул из этих элементов свидетельствуют об их полной аналогии (см. табл. 11.1, рис. 11.1 и 11.2).

ТАБЛИЦА 11.1

**Точка плавления, теплота плавления, точка кипения,
теплота парообразования простых веществ и ПЭИ
соответствующих элементов**

Элемент	ПЭИ, эВ	Точка плавления, °С	Теплота плавления, кДж/моль	Точка кипения, °С	Теплота парообразования, кДж/моль
Na	5.1	97	2.6	882	90
Al	5.9	660	10.7	2467	291
Si	8.1	1414		2335	170

Продолжение

Элемент	ПЭИ, эВ	Точка плавления, °С	Теплота плавления, кДж/моль	Точка кипения, °С	Теплота парообразования, кДж/моль
K	4.3	63	2.4	774	77
Sc	6.5	1539	16.1	2727	305
Ti	6.8	1657	18.6	3260	397
V	6.7	1890	17.5	3000	456

Cr	6.7	1890	14.6	2482	349
Cu	7.7	1084	13.3	2595	305
Ga	6	30	5.6	2403	267
Ge	9.7	958		2700	333
As	9.8	817	32	613	139
Se	9.7	220	5.2	684	14
Rb	4.17	39	2.2	688	75
Y	6.4	1495	17	2927	393
Zr	6.8	1852	5	3578	141
Nb	6.9	2468	26	3300	695
Mo	7.0	2610	27	5560	600
Te	7.3	2200	23	5000	500
Rh	7.5	1693	22	3700	500
Pd	8.3	1550	16	3200	360
Ag	7.6	960	11	220	254
In	5.8	156	3.3	2000	226
Sn	7.3	232	7	2270	290
Sb	8.6	530	20	1635	190
Te	9.0	449	17	1390	85
Cs	3.9	28	2	690	70
Nd	6.3	1024		3027	
Eu	5.7	820		1440	
Gd		1300		3000	
W		3387	35	5900	799
Re		3180	38	5627	707

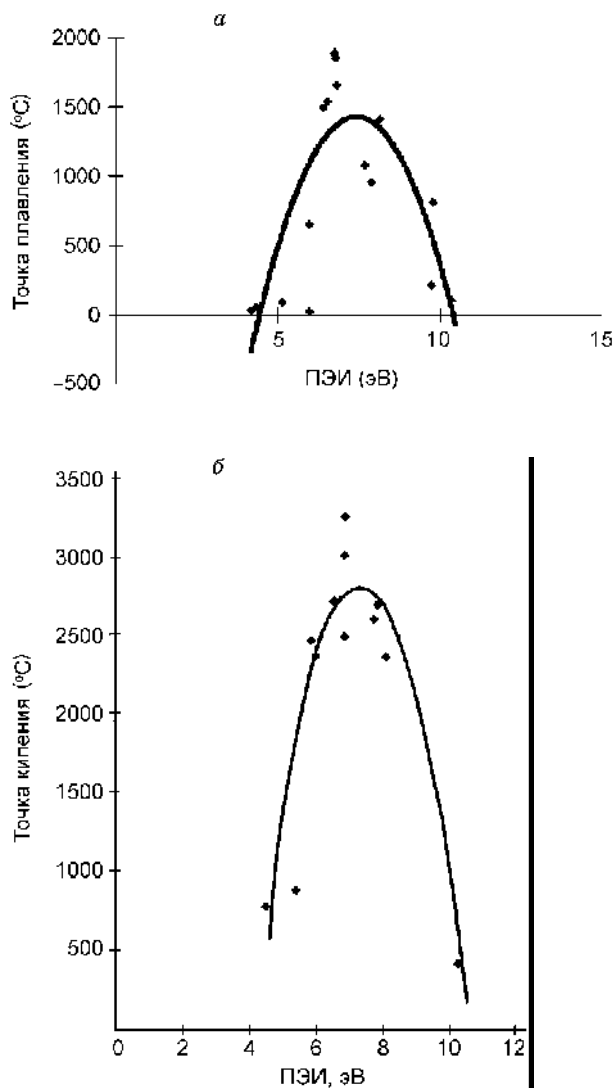


Рис. 11.1. Зависимость точки плавления (а) и кипения (б) веществ, состоящих из гомоядерных двухатомных молекул (для ряда элементов Na–Ga), от ПЭИ

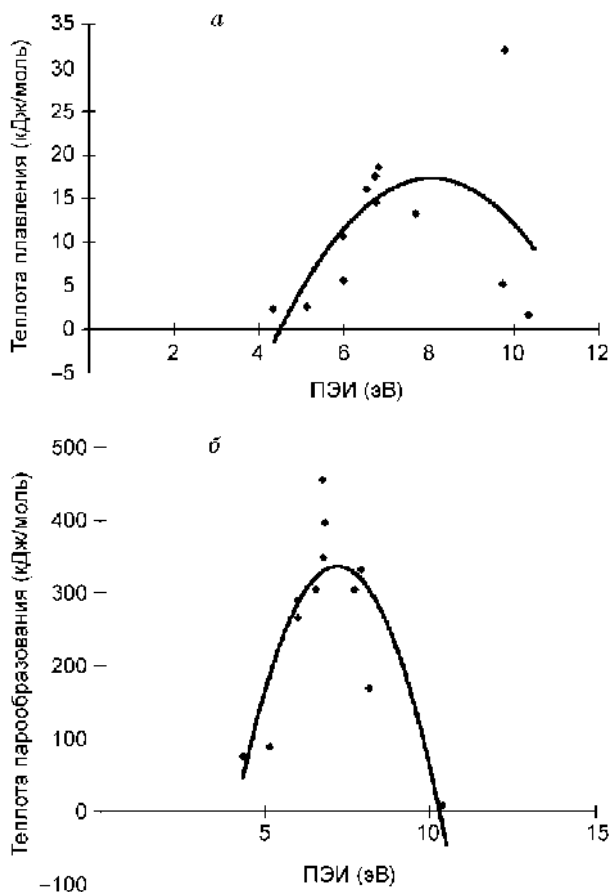


Рис. 11.2. Зависимость теплоты плавления (а) и парообразования (б) веществ, состоящих из гомоядерных двухатомных молекул (для ряда элементов Na–Ga), от ПЭИ элементов

11.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Согласно теории химической связи, химические и физические свойства элементов определяются ПЭИ этих элементов и количеством электронов на внешней оболочке.

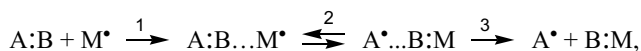
Основным химическим свойством вещества является его *химическая активность*, которая определяет ход химической реакции.

Согласно Теории элементарных взаимодействий (ТЭВ), химические реакции протекают по цепному механизму, где активными частицами выступают радикалы, ионы или коненсы. Реакции, соответственно, условно разделяются на радикальные, ионные или коненсные. ТЭВ определяет скорость однотипных химических реакций по разнице в энергиях между энергией связи, разрываемой в ходе реакции, и энергией новой связи, образуемой в ходе реакции. Теория химической связи говорит, что энергия связи зависит от потенциалов связываемых атомов, и кривая такой зависимости проходит через максимум. Соответственно, молекулы, образованные из элементов с близкими значениями ПЭИ и имеющие равное количество электронов, должны иметь близкие химические свойства.

Значения ПЭИ элементов и количество электронов на внешней оболочке изменяются периодически, что приводит к периодическим изменениям химических и физических свойств веществ, полученных из этих элементов. Периодическая система элементов является одним из основных экспериментальных доказательств корректности теории химической связи и ТЭВ.

Совместно G-теория и ТЭВ объясняют изменение свойств, даже когда количество электронов на внешнем слое остается постоянным, в то время как ПЭИ значительно изменяется. Например, все инертные газы имеют 8 электронов на внешней оболочке, в то время как их ПЭИ уменьшается: He (24.58 эВ), Ne (21.56 эВ), Ar (15.76 эВ), Kr (14 эВ), Xe (12.1 эВ), Rn (10.7 эВ), что объясняет различия их химических свойств.

Теперь с помощью нескольких конкретных примеров давайте посмотрим, как же G-теория химической связи совместно с Теорией элементарных взаимодействий объясняет химические свойства веществ. Основные химические свойства веществ заключаются в их способности реагировать. Согласно ТЭВ, вещество A–B обычно вступает в реакцию с радикалами, ионами и коненсами. Радикальные реакции, как уже отмечалось, протекают по следующей схеме:



где $M^{\bullet}$ – радикал.

Скорость реакции определяется третьей лимитирующей стадией по формуле:

$$v_3 = kC_{A...B:M} e^{-E/RT}. \quad (11.1)$$

Здесь $C_{A...B:M}$ – это концентрация $A...B:M$; E – энергия, необходимая для разрыва связи $A^*...B$ в соединении $A^*...B : M$; а v_3 – скорость реакции.

Концентрация $A...B:M$ определяется концентрацией свободных радикалов в системе (M) и степенью смещения равновесия 2 в направлении соединения $A...B:M...$ Концентрация радикалов M^* в системе определяется энергией связи и концентрацией вещества $M-M$. Концентрация M^* экспоненциально зависит от энергии связи, т. е.

$$K = e^{-E/RT}, \quad (11.2)$$

где E – это энергия связи $M-M$.

Константа равновесия второй стадии изомеризации пропорциональна разности энергий связи $B:M$ и $A:B$, т. е. чем больше энергия связи у $B:M$ по сравнению с энергией связи в $A:B$, тем больше соединения $A...B:M$ будет в реакционной смеси. Здесь мы не рассматриваем значение ван-дер-ваальсовых связей (BBC) у обоих соединений, поскольку они на порядок слабее, чем ковалентные связи. Таким образом, мы имеем:

$$v_3 = k_3 \exp (E_{BM} - E_{AB})/RT, \quad (11.3)$$

где E_{BM} и E_{AB} представляют собой энергии связи соединений BM и AB соответственно.

Согласно этим рассуждениям, наиболее быстрые радикальные реакции – это реакции, где исходные связи в молекулах более слабые, чем связи в продуктах реакции.

В соответствии с G-теорией химической связи, более слабая связь наблюдается у двухатомных молекул с ПЭИ атомов ниже 500 кДж/моль и выше 1400 кДж/моль (для гомоатомных связей). Энергия гетероатомных связей растет пропорционально разнице между ПЭИ атомов, которые образуют эти связи. Мы ожидаем *активного* взаимодействия между молекулами, образованными атомами, имеющими ПЭИ ниже 500 кДж/моль, и молекулами, образованными атомами с ПЭИ выше 1400 кДж/моль.

Согласно данным табл. 6.6, к таким группам веществ относятся щелочные металлы (Li_2 , K_2 , Na_2 и т. д.) и галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). В нормальных условиях (при комнатной температуре и давлении 760

мм рт.ст.) взаимодействие этих веществ происходит со взрывом по цепному механизму, где активными частицами выступают радикалы.

В этом случае из теории следует, что радикалы должны *формироваться* из молекул щелочных металлов, поскольку энергия ковалентной связи в этих молекулах меньше, чем в молекулах галогенов.

Сопоставление скоростей взаимодействия определяется по энергии связи в молекулах металлов и разности энергий $M-Hal$ и $Hal-Hal$, где Hal – атом галогена.

Энергия связи $M-M$ в ряду $Li-Na-K-Rb$ уменьшается, а энергия связи соединений $M-Hal$ увеличивается. Таким образом, можно предположить, что скорость взаимодействия молекул и радикалов с галогенами в этом ряду увеличится.

Согласно теории и в соответствии с результатами эксперимента, энергия связи $Hal-Hal$ в ряду $F_2-Cl_2-Br_2$ проходит через максимум: максимальную энергию связи имеет Cl_2 .

В ряду $F-Cl-Br-I$ энергия связи $M-Hal$ уменьшается, поскольку в ряду $Li-Na-K$ ПЭИ уменьшается незначительно, а ПЭИ галогенов существенно изменяется. Например, F_2 должен вступать в реакцию с атомами щелочных металлов более активно, чем другие галогены; и, действительно, Cl_2 гораздо менее активен, чем F_2 .

Один из выводов ТЭВ заключается в том, что насыщенные молекулы вещества взаимодействуют по цепному механизму с участием активных частиц (радикалов, ионов, коненсов).

Ранее (до разработки G-теории химической связи и Теории элементарных взаимодействий) реакции щелочных металлов с оксидами (включая галогены) считались окислительно-восстановительными реакциями типа $M + Hal \rightarrow M-Hal$. И было совершенно непонятно, каким образом могут происходить эти реакции с точки зрения энергетики и как ионные молекулы вообще могут существовать.

Так, взаимодействие $Na + Cl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ является *эндотермическим*, потеря энергии составляет примерно 140 кДж/моль. Значение выигрыша в энергии за счет образования связи Na^+-Cl^- составляет менее 160 кДж/моль. Это означает, что, согласно этим расчетам, энергия связи у молекулы $NaCl$ около 20 кДж/моль, т. е. эта связь должна разрушаться при температуре 100 °С. Однако, согласно

эксперименту, для разрушения молекулы NaCl требуется значительно больше энергии.

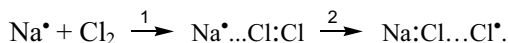
Чтобы образовать радикалы натрия ($\text{Na}^\bullet$) и хлора ($\text{Cl}^\bullet$) из молекул, надо затратить энергию равную

$$\frac{1}{2}(E_b\text{Cl}_2) + \frac{1}{2}(E_b\text{Na}_2),$$

где E_b – это энергия связи в молекулах Cl_2 и Na_2 соответственно.

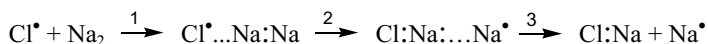
Т. е., чтобы разорвать связь, необходимо затратить дополнительно 256 кДж/моль, и поэтому реакция: $\text{Na}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl}$ является эндотермической, в то время как реакция, протекающая в обратном направлении, $2\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}_2 + \text{Cl}_2$ экзотермическая. Таким образом, молекула NaCl должна быть термически неустойчива. Результаты экспериментов показывают, что реакция $\text{Na}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl}$ протекает с взрывом и, значит, является экзотермической.

В рамках теории химической связи расчетная энергия, необходимая для того, чтобы разделить молекулу NaCl на два радикала, равна 439 кДж/моль, а результат, определенный экспериментальным путем, равен 455 кДж/моль. В ходе реакции одна эндотермическая стадия $\text{Na}_2 \rightleftharpoons 2\text{Na}$, для протекания которой требуется энергия в 36 кДж/моль, приводит к *зарождению цепи* по схеме:



На первой стадии выделяется энергия примерно 90 кДж/ моль, равная разнице между энтальпией ($1/2$ энергии связи) и связями в молекулах $\text{Na} : \text{Cl}$ и $\text{Cl} : \text{Cl}$. Этой энергии достаточно для разрушения ван-дер-ваальсовой связи $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ в молекуле $\text{Na} : \text{Cl} \dots \text{Cl}^\bullet$, которая имеет энергию связи менее 20 кДж/моль, что означает: реакция $\text{Na} : \text{Cl} \dots \text{Cl}^\bullet \longrightarrow \text{Na} : \text{Cl} + \text{Cl}^\bullet$ является химически активированной и должна протекать с высокой скоростью.

Продолжение цепи идет следующим путем



и также является высокоэкзотермичным и протекает с большой скоростью.

На второй стадии связь $\text{Na}:\text{Na}$ разрушается и образуется новая связь $\text{Na}:\text{Cl}$ с выделением энергии, равным разнице энергии энтальпии этих двух связей, т. е. около 160 кДж/моль. Этого более чем достаточно, чтобы разрушить ван-дер-ваальсову связь $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ в молекуле $\text{Na}:\text{Cl}\dots\text{Cl}$. Это означает, что стадия *продолжения цепи* является экзотермической:



Атомы натрия (Na), имеющие один электрон на внешнем слое, представляют собой радикалы (нет соседнего атома – нет с ним связи). Они и являются основными источниками инициирования цепи.

12. ВАЛЕНТНОСТЬ

В ходе химических экспериментов было обнаружено, что каждый атом способен образовать связь только с *определенным* количеством других атомов. Атомы элементов I группы в таблице элементов способны присоединить один атом водорода с образованием соединений, называемых гидридами металлов. Атомы II, III и IV групп могут образовывать связь с таким количеством атомов водорода, которое соответствует номерам их группы, т. е. 2, 3 и 4. Атомы V, VI и VII групп образуют связь соответственно только с 3, 2 и 1 атомом водорода. Валентность – это количество атомов водорода, которое может присоединить данный атом.

Как же G-теория химической связи объясняет правила валентности?

Согласно G-теории, в образовании химической связи принимают участие только электроны внешнего слоя атома. 1) Только *один* электрон каждого связываемого атома принимает участие в *образовании ковалентной связи*. Т. е. количество электронов на внешней оболочке каждого атома определяет возможное количество связей, которые может образовать данный атом. 2) В ходе образования химической связи количество электронов на внешнем слое каждого атома увеличивается на один.

Как установленные закономерности объясняют правила валентности для второго и третьего периодов?

В ряду Li, Be, B, C, N, O, F число электронов во внешнем слое атома увеличивается на одну единицу при последовательном переходе от одного элемента к другому. Литий (Li) имеет только один электрон на внешней оболочке. В соответствии с пунктом 1), литий может образовать одну связь с атомом водорода; после образования связи на внешней оболочке лития будет два электрона.

Согласно пункту 1), Be, B и C могут соответственно образовать 2, 3 и 4 связи. И на их внешних оболочках после образования связи будет соответственно по 4, 6 и 8 электронов.

У азота (N), который имеет 5 электронов во внешнем слое, после образования 3 ковалентных двухэлектронных связей внешний слой будет содержать 8 электронов (5 исходных и 3 дополнительных).

Как указано в предыдущем разделе, атомы II и III периодов с 8 электронами на внешних оболочках не образуют ковалентные связи; т. е. из 5 электронов во внешнем слое атом азота может использовать для образования связи только 3.

Гомополярная ковалентная связь – это связь, дипольный момент которой имеет значение, близкое к нулю. Связь может быть гомоатомной (Cl_2 , Na_2) или гетероатомной (LiNa). Гетерополярная ковалентная связь – это связь, дипольный момент которой больше нуля (NaCl , BaCl_2 и т. д.).

Молекула NaCl состоит из атомов натрия и хлора. Хлор имеет 8 электронов на своей внешней оболочке, а натрий только 2. Это означает, что внешняя оболочка натрия не заполнена. С другой стороны, только 2 электрона из заполненной оболочки хлора принимают участие в образовании гетерополярной связи $\text{Na}-\text{Cl}$. Шесть электронов (3 пары) на внешней оболочке хлора Cl не принимают участие в образовании связи. Т. е. в молекуле NaCl натрий может связать еще 6 электронов, в то время как хлор может предложить для связи 6 электронов. Таким образом, одна молекула NaCl может присоединить еще одну молекулу NaCl с образованием димера Na_2Cl_2 , который можно изобразить в виде молекулы



У этой молекулы электроны, указанные в виде двоеточия (:), до образования связи принадлежали отдельно атомам натрия и хлора. Электроны, указанные звездочками (*), до образования связи принадлежали хлору в молекуле NaCl .

Связь между двумя атомами, которая образуется за счет электронов одного атома, называют *донорно-акцепторной связью (ДАС)*. Здесь связывающая пара электронов также входит во внешние оболочки обоих связываемых атомов. Выигрыш в энергии, как и в ковалентной связи, достигается за счет концентрации положительного заряда. Отличие заключается в том, что во время образования связи не один, а

оба электрона, которые до образования связи принадлежали одному атому (донору), входят в оболочку другого атома (акцептора).

Энергия, выделяющаяся при образовании молекулы Na_2Cl_2 , была определена экспериментальным путем, так же, как и энергия реакции $2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cl}_2$. Эта энергия равна 186 кДж/моль (при этом энергия одной донорно-акцепторной связи равна 93 кДж/моль). Энергия связи мономера NaCl составляет 410 кДж/моль, в то время как энергия связей Na-Na и Cl-Cl соответственно 75 и 238 кДж/моль, т. е. донорно-акцепторная связь примерно в 2 раза слабее, чем ковалентная связь.

Одна из главных причин относительно слабой ДАС заключается в следующем. При расчете энергии связи электронная энергия исходных атомов, участвующих в образовании связи, вычитается из вычисленной энергии молекулы. Энергия ионизации двух несвязывающих электронов хлора у NaCl может превышать сумму ПЭИ как атомов натрия, так и атомов хлора.

Таким образом, выигрыш в энергии (разница между электронной энергией разделенных атомов и связанных посредством химической связи) в случае с ДАС меньше из-за увеличения энергии разделенных атомов. ДАС – это хорошо известный вид химической связи. Именно благодаря ДАС насыщенные молекулы, имеющие электроны, не принимающие участия в формировании молекулы, связаны с атомами с незаполненным внешним слоем в других молекулах.

Молекулы (атомы или ионы), являющиеся донорами электронной пары при образовании связи с атомами металлов IV, V и VI периодов таблицы элементов, исторически называются *лигандами*. Насыщение внешних электронных оболочек металлов из элементов этих периодов достигается при увеличении количества электронов на них до 18, в отличие элементов второго и третьего периодов.

Так, например, насыщение внешних оболочек никеля (Ni), кобальта (Co), родия (Rh) происходит, когда каждый из них имеет по 18 электронов. Атомы этих металлов изначально обладают только 10 электронами на внешних электронных оболочках, но в атомарном состоянии могут образовать связь с 4 молекулами оксида углерода (CO) посредством ДАС.

Каждая молекула оксида углерода увеличивает количество электронов на внешней оболочке металла на 2 электрона. Внешняя оболочка молекулы металла $M(CO)_4$ содержит 18 электронов. Исторически такие соединения назывались координационными соединениями. В этих соединениях мы выделяем M (центральный металл) и ион (в данном случае CO) или лиганд.

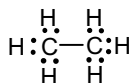
Теперь давайте посмотрим, какой вид взаимодействия мы можем ожидать между атомами с заполненными внешними электронными оболочками. Как уже отмечалось, основной выигрыш в энергии при образовании связи происходит за счет концентрирования положительного заряда ядер. В этом случае ДАС не образуется, однако выигрыш в энергии за счет концентрирования положительного заряда, вокруг которого вращаются электроны, есть. Связи, образовавшиеся в результате этого небольшого выигрыша в энергии, были названы ван-дер-ваальсовыми связями (ВВС). Энергия этих связей примерно в 10 раз меньше, чем у ковалентных связей. Такие связи чаще всего наблюдаются между молекулами, у которых внешние оболочки атомов полностью заполнены электронами, как, например, связи между молекулами галогена:



Ван-дер-ваальсовыми связями связаны между собой атомы инертных газов:



Заполнение внешней оболочки атомов, соединенных ковалентными связями, может происходить не только за счет присоединения новых атомов, но также за счет образования кратных связей. Так, кроме соединения этан:



где оболочки обоих атомов углерода заполнены за счет электронов атомов водорода, есть соединения этилен и ацетилен:



В этих соединениях внешние электронные оболочки углерода частично заполнены электронами за счет электронов каждого из связываемых атомов углерода. У этилена атомы углерода связаны между собой двойной связью, у ацетилен – тройной. В отличие от случаев с одинарными связями, здесь происходит отталкивание между связывающими парами электронов, и мы должны ожидать уменьшения выигрыша в энергии при образовании связи.

Иными словами, если мы сравним выигрыш в энергии шести связей, образовавшихся между атомами углерода и водорода, и связей углерод-углерод у этана с выигрышем в энергии за счет образования четырех связей углерод-водород и двух связей углерод-углерод у этилена, последняя будет больше.

До сих пор валентностью назывались химические явления, физическая сущность которых была не ясна. Поэтому возникали трудности в определении валентности. Так, в Википедии мы видим: *валентность* (от лат. *valens* – имеющий силу) – способность атомов химических элементов образовывать определенное число химических связей с атомами других элементов. В соединениях, образованных при помощи ионных связей, валентность атомов определяется числом присоединенных или отданных электронов. В соединениях с ковалентными связями валентность атомов определяется числом образовавшихся обобществленных электронных пар. Семиполярные и донорно-акцепторные связи по сути являются «двойными» связями, поскольку при их образовании происходят оба процесса: перенос электрона (образование ионной связи) и обобществление электронов (образование ковалентной связи).

Выяснение природы правил Льюиса позволило понять принципы образования химической связи и показало, что необходимости в использовании понятия «валентность» не существует.

Заключение

Атомы связываются друг с другом посредством следующих видов связей: ковалентные связи (гомоатомные и гетероатомные, одинарные, двойные и тройные), донорно-акцепторные связи (ДАС) и ван-дер-

ваальсовы связи (ВВС). При образовании одной ковалентной связи количество электронов на внешних оболочках связываемых атомов увеличивается на один электрон. При образовании двойных и тройных связей число электронов на внешних оболочках связываемых атомов увеличивается соответственно на 2 и 3 электрона.

Донорно-акцепторная связь образуется между атомами, один из которых имеет заполненную внешнюю оболочку, а другой нет. Соответственно, при формировании ДАС количество электронов на внешней оболочке атома-донора не изменяется, а число электронов на оболочке атома-акцептора увеличивается.

Ван-дер-ваальсовы связи образуются между атомами с заполненными внешними оболочками. При образовании ВВС количество электронов на внешних оболочках связываемых атомов не меняется.

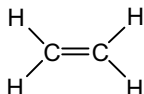
Ковалентные гетерополярные связи сильнее, чем ковалентные гомополярные связи. Энергия ковалентных гетерополярных связей растет пропорционально разнице ПЭИ связываемых атомов. Зависимость энергии ковалентной гомополярной связи от ПЭИ связываемых атомов имеет форму параболы. Самые сильные связи этого типа образованы элементами с ПЭИ от 9 до 11 эВ [например, углерод (C)]. Связи между атомами второго периода с ПЭИ в 5 эВ (Li) и 17 эВ (F) значительно слабее. При образовании ковалентной связи оба связывающих электрона входят во внешнюю оболочку обоих связываемых атомов. Если вхождение электронов в оболочку атома связано с затратой энергии (сродство атома к электрону приближается к нулю), то либо образуется аномально слабая ковалентная гомоатомная связь (1-я группа аномальных элементов), либо никакой связи вообще не образуется (2-я группа аномальных элементов – инертные газы).

Энергия ДАС примерно в 2 раза меньше, чем энергия ковалентных связей. Энергия ВВС примерно в 10 раз меньше, чем энергия ковалентных связей. Физическая природа всех вышеупомянутых связей одинакова – электростатическая.

Выигрыш в энергии при образовании химической связи обусловлен тем, что при сближении положительно заряженных ядер электроны

начинают двигаться в области большего положительного заряда (по сравнению с первоначальным зарядом), что приводит к выигрышу в энергии, так как в атомных системах (атомы, молекулы и т. д.) энергия электрона пропорциональна квадрату положительного заряда.

В соответствии с правилами валентности, атом может образовывать связи с другими атомами, количество которых соответствует валентности атома. Так, углерод (C) может быть связан с четырьмя атомами водорода или, как в молекуле бензола, с другими атомами углерода двойной связью и двумя связями с атомами водорода:



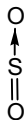
В димере Na_2Cl_2 атомы натрия и хлора связаны посредством ковалентных гетерополярных связей и ДАС:



В молекуле органической кислоты один атом кислорода связан с углеродом посредством двойной связи, другой атом кислорода – посредством одинарной связи:

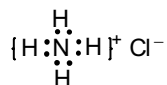


Экспериментальным путем было установлено, что если соединение, в рамках теории химической связи, может быть представлено в виде изомеров, близких по электронной энергии, то длина химической связи и, следовательно, ее энергия изменится. Слабая связь становится сильнее, а сильная ослабевает. Например, у диоксида серы длина связи между серой



и обоими атомами кислорода одинакова и составляет 1.432 Å, хотя, согласно теории химической связи, двойная связь должна быть значительно короче, чем одинарная. Аналогичным образом у бензола, который имеет и двойные и одинарные связи, длина связи между атомами углерода одинакова.

Это относится и к атому, связанному с одним атомом посредством координационной связи, а с другим таким же атомом – посредством ковалентной связи:



Все связи между атомами азота и водорода имеют одинаковую длину. Это наблюдается и когда атомы связаны как ковалентными связями, так и ВВС:



У всех этих соединений энергия и длина связи между отдаленными атомами и теми, что находятся в центре, одинаковы и также имеют промежуточное значение между ковалентной связью и ВВС (табл. 12.1).

ТАБЛИЦА 12.1

Известные трехгалогенные ионы

Длина связей (Å) по сравнению с исходной длиной связей (Å)

(X–Y–Z) [–]	X–Y	Y–Z	X–Y	Y–Z
(I–I–I) [–]	2.90	2.90	2.66	2.66
	2.83	3.04	2.66	2.66
(Br–Br–Br) [–]	2.53	2.53	2.28	2.28
(Cl–I–Cl) [–]	2.36	2.36	2.32	2.32
(Cl–I–Br) [–]	2.38	2.50	2.32	2.47
(Cl–Cl–Cl) [–]	–	–	2.01	2.01
(Cl–Br–Cl) [–]	–	–	2.14	2.14

Очень интересным примером является сочетание ВВС и полярной связи у атома водорода. В химической литературе эти связи называются водородными. Это можно проиллюстрировать как: А–

$H...B$, где A – это кислород или какой-нибудь другой акцептор электронов (галогены, и т. д.), а B – атом, имеющий свободную электронную пару. В этом случае доказано укрепление ВВС между H и B и ослабление полярной ковалентной связи между A и H . Как правило, энергия водородных связей (усиленная ВВС между H и B) находится в диапазоне 2.5–9 ккал/моль (см. табл. 12.2).

ТАБЛИЦА 12.2

Водородные связи и энергия связи у соединения $A-H...B$

Соединение	Энергия (ккал/моль)	Соединение	Энергия (ккал/моль)
<i>Спирты</i>		<i>Хлороформ</i>	
$CH_3O-H...O(C_2H_5)_2$	2,5	$Cl_3C-H...N(C_2H_5)_2$	4,0
$CH_3O-H...N(C_2H_5)_2$	3,0	$Cl_3C-H...OC(CH_3)_2$	2,5
<i>Фенолы</i>		<i>Неорганические вещества</i>	
$C_6H_5O-H...O(C_2H_5)_2$	3,7	$HO-H...OH_2$	5
$C_6H_5O-H...N(C_2H_5)_2$	5,8	$F-H...F-H$	7

При образовании водородной связи расстояние между A и B меньше (несмотря на атом водорода), чем у аналогичных соединений без атома водорода (табл. 12.2).

Когда атомы связаны между собой одной или несколькими связями, их общая электронная энергия значительно меньше, чем ожидалось. Уменьшение электронной энергии проявляется в реакции горения, а также в реакции гидрирования кратных связей.

Какова же природа этого явления? Оно объясняется электронно-ядерной изомеризацией, которая рассматривается в G -теории связи. Ранее все эти явления объяснялись в рамках теории резонанса, в соответствии с которой считалось, что эта молекула есть суперпозиция двух возможных структур. Теория резонанса утверждала, что объяснения явления, предполагающего взаимные переходы одного вида молекулы в другие, неверны.

Экспериментально было доказано, что электроны в молекуле перемещаются не только в пределах энергетического минимума, который определяется электростатической составляющей химической

связи, но и вдоль молекулы с большой скоростью, переходя от одного ядра к другому и обратно.

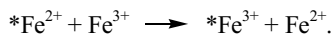
13. ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Переходы электронов с предмета на предмет часто встречаются в нашей повседневной жизни. Мы ощущаем легкий электрический разряд, закрывая за собой дверцу машины или походив некоторое время по полу с искусственным покрытием, а затем дотрагиваясь до чего-нибудь металлического.

В школе на уроках, посвященных *электростатическим явлениям*, вам показывали опыты, которые объясняли существование двух видов зарядов. Вы узнали, что если потереть стеклянный стержень о шелковую ткань, то электроны перейдут со стержня на шелковую ткань, и стержень станет заряженным положительно. Тогда же вы узнали, что если потереть эбонитовый стержень о шерстяную ткань, то электроны перейдут от шерстяной ткани на эбонитовый стержень. Кроме того, вы видели, что если вы прикоснетесь к металлическому шару на электроскопе эбонитовым стержнем, то электроны перейдут со стержня на лепестки электроскопа. Таинственные заряды также возникают, когда вы расчесываете сухие волосы. После этого небольшие кусочки бумаги прилипают к гребню.

Общим во всех этих случаях является то, что мы практически не прикладываем усилия; единственное, что мы делаем, – прикасаемся к различным объектам, а электроны переходят от одного объекта к другому. То же наблюдается, когда атомы приближаются друг к другу в жидкой или газовой фазах.

Переход электронов можно записать следующим образом:



Это явление было изучено в биохимических системах, где молекулы белка соединялись друг с другом атомами металлов. В эксперименте рассматривалось влияние основных параметров на скорость процесса. Температура оказывает небольшое влияние на скорость перехода электронов, которая остается высокой даже при температурах, близких к абсолютному нулю. Параметр, который влияет на скорость перехода электронов, – это расстояние между атомами. Другим важным фактором

является тип связи, которым соединяются атомы. Зависимость скорости перехода от расстояния выражается формулой:

$$v = Kd,$$

где d – расстояние (в Å) между атомами, на которое перемещаются электроны;
 K – константа.

Константа скорости перехода электрона определяется по формуле:

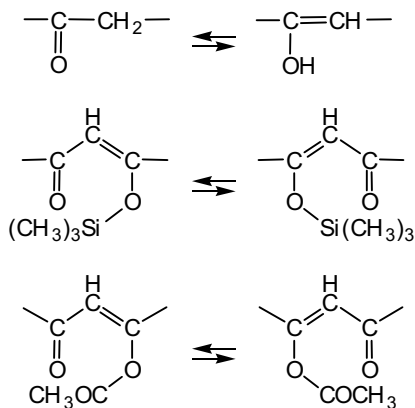
$$K = 10^{17} \exp(-2d/L),$$

где L – коэффициент, определяемый типом связи.

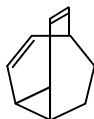
Если атомы связаны сопряженной связью, то $L = 6.5$, а если связи внутри молекулы насыщенные, то $L = 0.7$. В таких системах обмен замедляется в 10 раз на каждый 1 Å.

Число экспериментальных подтверждений реакций перехода растет за счет открытий и совершенствования методов по выявлению соединений, в которых происходит электронная изомеризация. Можно привести следующие примеры.

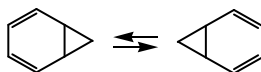
Таутомерное превращение:



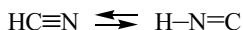
Электронная изомеризация бульвалена:



Электронная изомеризация homotropimedene:



Электронно-ядерная изомеризация гидроцианистой кислоты:



Из химических опытов мы знаем об электронно-ядерной изомеризации, которая протекает в соединениях типа бульвалена и homotropimедene. Согласно формуле, бензол напоминает соединение бульвален. Поэтому в бензоле должна происходить электронно-ядерная изомеризация, а также наблюдаются взаимные переходы форм бензола.

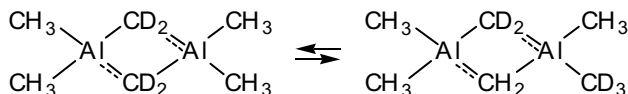
Аномальная энергия и длина связей в бензоле (энергия и длина связей равны) связаны с явлением электронно-ядерной изомеризации. Взаимный переход форм происходит на такой большой скорости, что современная техника пока не может его определить.

Пример бензола показывает, что с увеличением скорости электронно-ядерной изомеризации все эффекты, связанные с этой скоростью, усиливаются. Эти эффекты включают снижение энергии, сокращение числа слабых связей, а также общее уменьшение энергии системы.

Так, в случае со связями бензола и водорода эти эффекты наиболее очевидны. При образовании водородной связи скорость перехода электрона значительно выше, чем скорость перехода в связях других типов. В этом случае в процессе изомеризации атомы проходят более короткие расстояния.

Изомеризация ацетилацетона подтверждает возможность электронно-ядерной изомеризации в системах, где ковалентные связи и ВВС образуются одновременно.

Вот пример с димером триметилалюминия:



Здесь мы видим, что даже система только с одинарными связями постоянно перегруппируется. Это явление характерно для химических соединений и не ограничивается какими-либо определенными атомами или связями. Во всех случаях эффект проявляется в выравнивании

длины и энергии связей и увеличении энергии самой слабой связи. Поэтому неудивительна устойчивость изомеров при изомеризации.

Приведенное выше объяснение считается феноменологическим и поднимает новый вопрос.

Какова же физическая природа явления, называемого электронно-ядерной изомеризацией?

За счет какой энергии электрон переходит от одного минимума к другому?

Затруднение с ответом на последний вопрос было вызвано одним из основных принципов квантовой механики, которая предполагает, что электрон не может изменить свою энергию менее чем на 10 эВ.

Традиционно обмен энергией между электронами никогда не предполагался в квантовой химии, а в рамках G-теории обмен энергией между электронами не только предполагается, но даже доказан.

Электронная энергия молекул зависит от расстояния между ядрами. Закон Максвелла – Больцмана описывает распределение колебательной, вращательной и поступательной энергии ядер. Соответственно, мы можем предположить, что этот закон описывает также и распределение энергии электронов.

Атомные системы (электроны и ядра) меняют свою энергию при изменении поступательного и колебательного движения. Если в механизме поступательного движения энергия переходит от частиц с большей энергией к частицам с меньшей энергией, то в случае колебательного движения переход энергии зависит от фазы колебаний, а не от величины энергии. Давайте вспомним обмен энергией между маятниками, колеблющимися на одной оси. Оба механизма позволяют предположить накопление достаточного количества энергии электроном, чтобы последний смог преодолеть барьер, разделяющий минимумы (средняя энергия внешних электронов в системе равна 12 эВ).

Оценим энергию барьера, который должны преодолеть электроны. Согласно G-теории химической связи, выигрыш в энергии при образовании связи вызван приближением ядер к связывающим электронам, расположенным между ними. В гипотетической системе D...H:T переход электронов от ковалентной связи (H:T) к BBC (D...H) с образованием D:H...T связан с удалением электрона от атома T и приближением к атому H. Таким образом, верхний предел барьера при

переходе одного электрона от связи Н:Т к атому Н составляет половину выигрыша в энергии (энтальпии) при образовании связи и равен 1 эВ.

Удаление электрона от ядра атома Т с одновременным приближением к ядру атома Н существенно не меняет общую потенциальную энергию системы, и, следовательно, высота барьера существенно ниже, чем 1 эВ (близка к нулю). Однако, если мы считаем, что электрон удаляется от атома Т и приближается к двум атомам D...Н во время перехода, то высота барьера равна 0–0.2 эВ, т. е. больше, чем барьер, который могут преодолеть электроны со средней энергией в 12 эВ.

Кинетическая энергия электрона в атоме составляет около 10 эВ. Следующее уравнение для кинетической энергии

$$E = mv^2/2$$

помогает определить скорость электронов:

$$v = (2E/m)^{0.5} = (2 \cdot 10 \cdot 96 \cdot 10^3 / 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 6.02 \cdot 10^{23})^{0.5} \approx 10^6 \text{ м/с} = \\ = 10^{16} \text{ Å/с.}$$

Эту скорость можно сравнить со скоростью перехода электрона, измеренной экспериментальным путем и рассчитанной по формуле:

$$v = Kd,$$

где $K = 10^{17} e^{-2d/L}$; d – расстояние в Å (для нашего случая 1 Å); L – коэффициент, равный 6.5 в сопряженных системах и 0.7 в несопряженных.

В соответствии с этой формулой, скорость перехода электронов для сопряженных систем можно оценить в 10^{17} Å/с, а для несопряженных – 10^{16} Å/с, т. е. значения близки к тем, что уже были вычислены. Данное объяснение и данные, полученные по результатам эксперимента, полуколичественно совпадают.

Как упоминалось выше, колебательная система может иметь и другой механизм, имитирующий переход электронов. В этом случае электрон не переходит, а просто передает свою энергию другому электрону, вращающемуся, например, в параллельном круге.

В результате такого обмена связь, которая до сих пор была ковалентной, например в системе D...Н:Н, становится ван-дер-ваальсовой и, наоборот, ван-дер-ваальсовая – ковалентной, система переходит в D:Н...Н. Время этих переходов можно определить по частоте вращения

электрона, которая составляет около 10^{-16} с. Возможно одновременное существование обоих механизмов.

Механизм, характерный для поступательного движения, должен привести ядра в равновесное состояние. Система находится в динамическом равновесии, определенном законами термодинамики, т. е. скорость взаимных переходов определяется по изменению свободной энергии.

Для колебательного механизма характерно, что система переходит из одного состояния в другое с постоянной скоростью, независимо от изменения свободной энергии. Действительно, в одних экспериментах скорость перехода зависела от изменения свободной энергии, но также наблюдались случаи, когда это не происходило.

В учебниках по квантовой механике переход электронов описывается как явление, предполагающее туннельный механизм. Сейчас популярен механизм, предложенный Р. Маркусом (лауреатом Нобелевской премии 1993 года), который утверждает, что туннельный переход представляет собой редкое явление.

Пришло время ответить на другой вопрос:

Почему в результате электронно-ядерной изомеризации длина связи меняется?

Скорость перехода электронов примерно на 2 порядка выше, чем ядер. По этой причине ядра занимают промежуточное положение, что приводит к укорачиванию слабой связи.

Укорачивание и укрепление слабых связей в результате электронно-ядерной изомеризации позволяет объяснить повышенную термическую стабильность ароматических соединений, определяемую по энергии наиболее слабой связи.

ВОПРОСЫ ПО КУРСУ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Почему химия считается фундаментальной наукой?

Чем химия отличается от физики?

Приведите три примера физических и химических свойств веществ.

Напишите обозначения трех первых периодов периодической системы элементов. Назовите эти элементы.

К какой группе относятся следующие элементы: K, Si, Ca, S, Mg, He, Cl?

Напишите структурные формулы следующих соединений: SO_2 , SO_3 , NO_2 , HClO , XeO , CH_4 , NaCl .

Чем динамические химические связи отличаются от ковалентных и донорно-акцепторных связей?

Какую роль в химии играют электроны, находящиеся на внешней оболочке атома и на внутренних электронных оболочках?

Какова роль атомного ядра в химии?

За счет какой энергии (ядер или электронов) возникает выигрыш в энергии?

Почему во время образования связи происходит выигрыш в энергии? Объясните это явление с качественной и количественной точки зрения.

Составьте уравнение, по которому можно вычислить энергию связи в молекуле водорода.

Какие приближения были использованы для расчета энергий связи в двухатомных молекулах, кроме H_2 ? Расскажите о двухатомных молекулах, образованных атомами с близкими ПЭИ; атомами с различными ПЭИ.

Почему для разрыва связи в молекуле водорода требуется затратить энергии больше, чем показывают расчеты по модели? Найдите, насколько больше энергии потребуется.

Как образуется молекула водорода?

Как образуется ковалентная гомоатомная связь? Как образуется гетероатомная связь?

Как энергии ковалентной гомоатомной и гетероатомной связи зависят от ПЭИ связываемых атомов?

Как длина ковалентной гомоатомной связи зависит от ПЭИ связываемых атомов?

Какие еще связи (кроме ковалентных) вы знаете?

Какова физическая сущность донорно-акцепторной связи и ван-дер-ваальсовой связи?

Что такое валентность элемента?

Сколько химических связей (ковалентных и ДАС) может образовать элемент?

Почему, если атом соединен с идентичными атомами различными типами связей, эти связи выравниваются по длине и энергии?

Что такое электронная изомеризация? Приведите несколько примеров. Как определяется скорость электронно-ядерной изомеризации? Какие эффекты объясняет это явление?

Какие факты, обнаруженные в результате эксперимента, подтверждают, что два (не один и не три) электрона принимают участие в образовании ковалентной связи?

Какие факты, обнаруженные в результате эксперимента, подтверждают правильность теории химической связи?

Объясните понятие *энергия ионизации*. Расскажите, что подразумевается под энергией ионизации электрона в атоме.

Что означает ПЭИ? Сколько электронов находится на внешних оболочках элементов № 5, № 10, № 12 и № 14?

Сколько протонов находится в ядрах атомов?

Объясните значение термина «валентность».

Как валентность определяется у элементов I, II, III и IV групп?

Как мы определим валентность у элементов V, VI, VII и VIII групп?

Что такое валентность по отношению к водороду?

Что такое *Периодическая система элементов Д. И. Менделеева*?

Объясните, по какому принципу построена *таблица элементов*.

Напишите *таблицу элементов* для первых 20 элементов.

Расскажите о том, как определяется количество электронов на каждом электронном уровне.

Приведите 3 доказательства того, что только электроны внешнего слоя отвечают за химические и физические свойства элементов.

Объясните, почему периодическое изменение числа электронов первых 20 элементов происходит с периодом 8, а валентность – с периодом 4.

На основании каких экспериментальных данных мы можем определить максимальное количество электронов, которыми могут обладать первые 20 элементов периодической таблицы?

Что мы подразумеваем под *сродством атомов к электрону*?

Постройте модель химической связи, основанную на сравнении количества электронов в атоме, для первых 20 элементов. Укажите их валентности.

Какие данные о сродстве атомов к электронам подтверждают правильность этой модели?

На основании каких данных мы пришли к заключению, что связывающие электроны вращаются в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра?

Какие электроны считаются *связывающими электронами*?

Как правило, в периодической таблице при переходе от одного элемента к другому слева направо (2-й и 3-й периоды) ПЭИ повышается. Есть ли из этого правила исключения?

Какие данные о сродстве атомов к электронам объясняют эти исключения?

Почему правила Льюиса называются «правилами»?

Какая разница между *фактами*, *правилами*, *законами* и *теориями*? Приведите несколько примеров.

Какие устойчивые соединения являются исключением из правил Льюиса?

Когда возникает противоречие между G-теорией химической связи в молекуле водорода и данными по сродству атомов водорода к электрону?

Какие элементы рассматриваются теорией связи как аномальные?

Что такое аномальный элемент в физическом и химическом смысле? Почему поведение этих элементов считается аномальным?

Назовите группы аномальных элементов. Чем они отличаются? Приведите несколько примеров.

Почему для теплового разрушения химической связи в молекуле водорода требуется большее количество энергии, чем для ионизации молекулы?

Какие силы являются основными при образовании химической связи? Какими экспериментами и расчетами это подтверждается?

Чем объясняется одноэлектронная аппроксимация, как она проявляется и для каких расчетов используется?

Каково соответствие между валентностью и группой для первых 20 элементов?

Почему удаление валентных электронов от атома происходит легче, чем их удаление от ядра?

Почему связывающие электроны поглощают энергию небольшими порциями легче, чем электроны в атоме?

На каком этапе остановилось развитие классической химии в 1960-е годы? Какие задачи были первоочередными?

Какие эксперименты привели к отказу от традиционных (классических) объяснений химических явлений и возникновению квантовой химии?

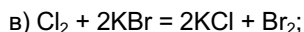
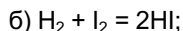
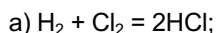
Как эти эксперименты объяснялись после возвращения к классическому способу объяснения?

Определите скорость электронного перехода, если реакция $D + H_2 \rightarrow DH + H$ происходит за одну секунду.

Что служит лимитирующей стадией реакции? Почему этот фактор определяет скорость реакции? Приведите несколько аналогий из повседневной жизни.

Почему для разрыва химической связи водорода его надо нагреть до 3000 °С, а в присутствии атомов хлора эта связь рвется при 30 °С? Объясните, почему энергия, необходимая для разрыва химической связи в молекуле водорода при помощи фотохимической реакции или облучения электронами, в два раза ниже энергии, необходимой для теплового разрыва связи.

Опишите механизмы следующих реакций:



назовите основные этапы этих реакций;

объясните, почему они не происходят по молекулярному механизму;

выберите эффективный способ ускорения этих реакций из следующих: воздействие облучением, катализатором, растворителем, нагреванием;

объясните роль воды в реакции в);

объясните роль облучения в реакции а);

объясните роль катализатора в реакции г).

Зачем нужны свечи зажигания в машине?

Для чего проверяют состав отработавших газов?

Как очищаются отработавшие газы в механизме (машине)?

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Выдержки из книги

**КАК ОБРАЗУЕТСЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
И ПРОТЕКАЮТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

В книге изложены результаты наших работ в области химии и физики за период с 1980 по 1997 год. Главные вопросы, которые мы решали, чтобы достичь глубокого понимания химии, следующие:

- 1) теория химической связи;
- 2) теория химического строения;
- 3) теория химических реакций;
- 4) выяснение связи между физическими и химическими свойствами веществ;
- 5) физическая природа правил Льюиса;
- 6) физический смысл Периодического закона;
- 7) физическая природа валентности;
- 8) теория резонанса;
- 9) теория электропроводности;
- 10) теория металлической связи.

Кратко обозначим наиболее важные результаты, полученные по каждому из перечисленных выше направлений.

**ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ХИМИЧЕСКОГО
СТРОЕНИЯ**

В ходе работ, проведенных за эти годы, были найдены ответы на вопросы, которые появлялись на протяжении химической эволюции от алхимии до электронной химии. Еще в 1930-е годы было установлено, что структура и превращения химических веществ определяются изменениями энергии во внешнем слое электронов в атомах.

Исследования и экспериментальные данные, накопленные Менделеевым, Льюисом, Полингом, позволили сформулировать

правила для объяснения строения химических соединений, их физических и химических свойств. Периодическая система элементов, правила Льюиса, Теория резонанса, Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) дали возможность предсказать химическое и пространственное строение химических соединений.

Открытие огромного числа химических реакций (особенно в органической химии) позволяло предложить методы синтеза различных химических соединений. В начале XIX столетия были сформулированы основополагающие начала химии: атомно-молекулярная теория строения вещества и теория химических превращений.

В рамках теории строения было установлено, что химические вещества (молекулы) состоят из атомов, которые соединены друг с другом химическими связями. Для строения органических веществ были сформулированы правила (прежде всего, правило четырехвалентности атома углерода), позволившие предсказывать структуру органических соединений. Правила Льюиса и теория резонанса дали возможность предсказывать структуру как органических, так и неорганических соединений.

На повестке дня встал вопрос о физической природе химической связи. Необходимо также было дать объяснение физического механизма Периодического закона, правил Льюиса, Теории резонанса и т. п.

Неясными оставались вопросы: *почему именно два электрона (по одному от каждого атома), а не один или три образуют связь, почему атомы, принимающие участие в образовании химической связи, стремятся достроить свою внешнюю оболочку до электронной оболочки инертного (благородного) газа, почему бывают исключения из этого правила, и т. д.*

Эти вопросы возникли в процессе развития традиционной (классической) химии. В 1930-х гг. традиционное развитие химии сменилось квантовой химией, которая, однако, уже в 1980-х гг. была признана ошибочным направлением в развитии науки. С начала 1980-х гг. мы продолжили классическое направление в химии, призванное углубить понимание основных химических явлений (т. е. образование химических связей и протекание химических реакций).

Совершенствование знаний о физической природе химической связи прошло путь от заключения о том, что *в ходе образования химической связи энергия системы уменьшается*, до объяснения, *почему это происходит* (качественное объяснение роли энтальпийного фактора) и *насколько на самом деле снижается энергия* (количественная оценка энтальпийного фактора для гомо- и гетероатомных молекул).

Нам удалось объяснить, почему энергия, необходимая для разрыва связи, больше, чем разность между электронной энергией атомов и молекул (качественная оценка энтропийного фактора). Мы также установили количественное влияние энтропийного фактора на энергию разрушения химической связи. Оценка влияния энтальпийного и энтропийного факторов привела к системе из трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными (в дальнейшем мы будем называть ее *системой уравнений*). Эта система уравнений была выведена на основе модели, предполагающей, что образование ковалентной (гомо- и гетероатомной) связи осуществляется за счет электронов, находящихся на орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей ядра. При выводе системы уравнений было принято, что электрон представляет собой частицу, обладающую определенной массой, зарядом и орбитальной скоростью вращения.

Решение *системы уравнений* для молекулы водорода показало, что расхождение результатов расчета и эксперимента не превышает 4 %, что свидетельствует о корректности модели. Данная *система уравнений* углубила понимание основных вопросов в рамках теории строения химических веществ.

Решение этой системы уравнений позволило понять физическую сущность химической связи и основные закономерности, наблюдаемые при ее изучении. Эти закономерности обобщены в виде правил Льюиса и дополнений к ним, которые объясняют исключения из правил Льюиса (соединения серы, теория резонанса и т. д.). Например, решение этой системы уравнений дало возможность подсчитать оптимальное число связывающих электронов и радиус орбиты, на которой эти электроны вращаются.

Эта система уравнений объяснила функциональную зависимость между энергией связи в двухатомных молекулах, первой энергией ионизации (ПЭИ) взаимодействующих атомов и числом связывающих

электронов. Было найдено, что в случае равных ПЭИ связывающих атомов зависимость энергии связи от ПЭИ описывается параболой. Если же ПЭИ атомов различается, энергия связи увеличивается пропорционально разности ПЭИ атомов.

Решение системы уравнений позволило рассчитать зависимость от ПЭИ следующих параметров: длина связи, полярность связи, радиус не только той орбиты, на которой вращаются связывающие электроны, но и орбиты, на которой находятся несвязывающие электроны. Результаты всех расчетов соответствуют результатам экспериментов по определению ПЭИ атомов, энергии связи, длины связи и полярности связи.

Согласно модели, справедливость которой была подтверждена совпадением расчетных и экспериментальных данных, в случае, когда один атом связан с несколькими атомами, ковалентная связь имеет направленность. Валентные углы определяются отталкиванием электронных орбит, на которых находятся связывающие электроны.

Расчет радиуса орбиты, на которой находятся несвязывающие электроны, показал, что он больше радиуса орбиты со связывающими электронами. Согласно модели, отталкивание между электронными парами усиливается пропорционально увеличению радиуса орбиты, на которой эти электроны находятся. Т. е., в соответствии с расчетами, межэлектронное отталкивание должно усиливаться в ряду: **несвязывающая пара— несвязывающая пара > несвязывающая пара—связывающая пара > связывающая пара—связывающая пара**. Такая последовательность наблюдается в рамках эксперимента, подкрепленного Теорией отталкивания электронных пар валентных орбиталей.

На фоне хорошего соответствия между результатами расчета и эксперимента имеет место существенное расхождение данных для ряда элементов, названных нами *аномальными*.

Причина расхождения объясняется следующим образом: аномально низкую энергию связи, по сравнению с рассчитанной на основании модели, имеют двухатомные ковалентные связи в ряде благородных газов и элементов с двумя электронами во внешней электронной оболочке. Было обнаружено, что аномально низкая энергия связи в молекулах, образованных аномальными элементами, связана с аномальными свойствами атомов этих элементов. Все

аномальные элементы, в отличие от обычных, имеют отрицательное значение сродства атома к электрону.

В результате решения *системы уравнений* было установлено, что в процессе образования ковалентной связи оба связывающих электрона входят во внешние (существовавшие ранее) электронные слои каждого из связываемых атомов. При этом число электронов во внешней оболочке каждого из связываемых атомов увеличивается на единицу. Совпадение ряда аномальных атомов (с отрицательным сродством к электрону) с рядом атомов с аномально низкой энергией ковалентной связи говорит о том, что аномально низкая энергия связи обусловлена затратой дополнительной энергии на вхождение связывающего электрона во внешнюю оболочку связываемого атома.

Было установлено, что аномальное поведение атомов является следствием *межэлектронного отталкивания в наружных электронных слоях*. Взаимное отталкивание электронов в одном слое является причиной слоистого строения оболочки. Число электронов во внутренних слоях одинаково для всех атомов; именно поэтому с ростом заряда ядра число электронов во внешней оболочке атома периодически изменяется. Согласно электростатике, ПЭИ атомов и их сродство к электронам также периодически изменяется. Таким образом, число электронов в наружной оболочке атомов, их ПЭИ и сродство к электрону определяют физические и химические свойства элементов: валентность, энергию связи и реакционную способность.

Уяснение физической природы аномального поведения ряда элементов позволило понять следующее:

- 1) физическую природу валентности;
- 2) взаимосвязь между ПЭИ, сродством атомов к электрону, числом электронов во внешнем электронном слое и физическими и химическими свойствами веществ, полученных из этих атомов, а также причину их периодического изменения;
- 3) физическую природу Периодического закона.

Мы поняли физический смысл правил Льюиса. Вместо подобных фраз: *«Молекула состоит из атомов, которые соединены друг с другом за счет образования электронных пар, использующих атомные орбитали взаимодействующих атомов...»* и *«Наиболее важным требованием, обеспечивающим образование стабильной связи,*

является достижение взаимодействующими атомами конфигурации соответствующих инертных газов....» – мы предлагаем следующее.

«Благодаря решению системы уравнений стало ясным, что:

1) минимальная электронная энергия (при образовании двухатомных молекул) достигается в том случае, когда два электрона (не один и не три) вращаются между соединенными ядрами;

2) при формировании ковалентной связи число электронов в наружном электронном слое объединяемых атомов увеличивается на 1.»

Межэлектронное отталкивание (между наружными электронами) лимитирует число электронов, которые могут войти во внешнюю электронную оболочку атома при образовании химической связи. Число электронов во внешнем слое с учетом присоединяемых электронов в процессе образования химической связи для первых 20 элементов Периодической системы элементов Менделеева не может быть больше восьми (согласно экспериментальным данным по ПЭИ и сродству атомов к электрону).

Корректировка теории резонанса включает объяснение физической природы явления, описываемого теорией. Стало ясным, что явление резонанса связано с явлением электронно-ядерной изомеризации.

Мы нашли ответы на многие специфические вопросы, например:

Почему инертные (благородные) газы инертны? Почему энергия связи в молекуле фтора F_2 меньше, чем в молекуле хлора Cl_2 ? Почему фтор F_2 является более активным окислителем, чем хлор Cl_2 ? Почему ртуть, будучи металлом, всегда жидкая при комнатной температуре? Почему в процессе образования молекулы атомы стремятся достроить свою внешнюю оболочку до оболочки инертных (благородных) газов?

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В ходе развития теории химических реакций возникали следующие вопросы.

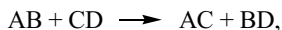
1) Почему не все термодинамически возможные реакции могут быть осуществлены?

2) Почему скорость реакции с увеличением температуры возрастает по экспоненте?

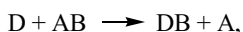
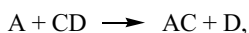
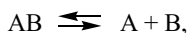
3) Почему в реакциях, протекающих с разрывом связей, дополнительная энергия (энергия активации) обычно намного меньше энергии, необходимой для термического разрушения связи?

4) Наконец, почему реакции протекают с разрушением химических связей в нормальных условиях, тогда как для термического разрушения этих связей молекулы нужно нагреть до 4000 °C и более? Примерами таких реакций могут служить взаимодействие радикалов и ионов с молекулами, каталитические и фотохимические реакции. Данный вопрос не был затронут вплоть до начала наших работ.

В ходе исследований мы выяснили, что, в отличие от мнения, господствовавшего в 1980-х гг., взаимодействие молекул протекает не по схеме:



а по цепному механизму:



где A, B и D – активные частицы (радикалы, ионы, координационно-ненасыщенные соединения).

Т. е. активными элементами (частицами, вызывающими химические преобразования) в химических реакциях служат не частицы или молекулы с высокой кинетической энергией. Активные элементы – это особые химические частицы, такие как радикалы, ионы, координационно-ненасыщенные соединения и т. д.

Было найдено, что взаимодействие этих частиц с насыщенными молекулами проходит через три элементарные стадии (ступени): **ассоциация – электронная изомеризация – диссоциация.**

Обычно стадия диссоциации ограничивает скорость процесса. Приведенная трехстадийная схема протекания химических реакций позволяет дать ответ на основные поставленные выше вопросы химической кинетики.

Активные частицы находятся в термодинамическом равновесии с исходными молекулами. Когда температура снижается, происходит уменьшение концентрации активных частиц по экспоненте, что в свою очередь приводит к резкому замедлению скорости химических

реакций. Эта зависимость скорости химической реакции от температуры объясняет, *почему не все термодинамически возможные реакции протекают при нормальной температуре* (вопрос 1) и *почему скорость реакции экспоненциально зависит от температуры* (вопрос 2).

Наличие стадии электронной изомеризации в механизме химической реакции отвечает на третий вопрос. Скорость электронной изомеризации на много порядков выше скорости диссоциации. Именно поэтому кинетические параметры электронной изомеризации не влияют на энергию активации реакции в целом. Энергия, необходимая для разрыва связей в исходной молекуле, равна энергии активации самой медленной стадии (диссоциации) в реакциях активных частиц с насыщенной молекулой.

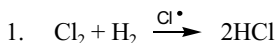
В результате электронной изомеризации исходная ковалентная химическая связь, для разрушения которой необходима энергия около 400 кДж/моль, трансформируется в ван-дер-ваальсову связь (ВВС), для разрыва которой необходимо затратить менее 20 кДж/моль. Теперь становится понятным, *почему для разрыва связи в присутствии активных частиц требуется несравненно меньшее количество энергии, чем на термическое разрушение химически насыщенных соединений (молекул)* (вопрос 3).

В предложенной схеме все движущие силы химических реакций очевидны.

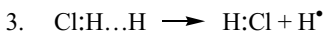
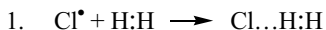
Соответственно, в свете сказанного явление *катализ* объясняется так. *Катализатор* – это химическое вещество, которое образует большее количество активных частиц в системе, чем исходные молекулы при той же температуре.

Введенный в химическую реакцию катализатор создает активные частицы при более низких температурах и легче, чем исходные соединения. При этом активные частицы, поставляемые катализатором, могут образовать с молекулами исходного реагента промежуточное соединение либо с одним, либо с обоими исходными компонентами.

Каталитическая реакция также проходит три стадии: ассоциация – электронная изомеризация – диссоциация. Рассмотрим последний пример:



Механизм этого превращения описывается следующим образом:



На *стадии ассоциации* возникает новая слабая ван-дер-ваальсова связь исходного компонента с активными частицами (обозначаемая здесь ...), поставляемыми катализатором. Образуется промежуточное соединение.

На *стадии изомеризации* старая прочная ковалентная связь (обозначаемая здесь :) в промежуточном соединении в результате изомеризации становится слабой ван-дер-ваальсовой, а новая ван-дер-ваальсова связь становится ковалентной.

На *стадии диссоциации* разрываются *ослабленные* связи в промежуточном соединении, и оно диссоциирует на конечный продукт и активную частицу.

Лимитирующей стадией в этом взаимодействии является стадия диссоциации. Скорость этой стадии определяется концентрацией промежуточного соединения. Концентрация промежуточного соединения зависит от концентрации активных частиц в системе и от разности энергий связи разрушаемой и связи образуемой. Чем меньше энергия разрушаемой связи и чем больше концентрация промежуточного соединения, тем быстрее протекает эта стадия.

Как уже отмечалось, такая трактовка механизма действия катализатора и самого явления катализа более понятна.

Одно из традиционных определений: «*Катализаторами называют вещества, увеличивающие скорость реакции. Катализатор проводит реакцию по пути, требующему меньшей энергии активации*».

Выяснение физического смысла явления помогает понять природу химических реакций и химической связи, возможности химической реакции, а также причину тех или иных химических свойств различных веществ. Во время проведения исследований была установлена связь между ПЭИ атомов, из которых образуются данные вещества, и их физическими и химическими свойствами.

В рамках разработанной Теории элементарных взаимодействий (ТЭВ) нами найдено объяснение основных соотношений, экспериментально полученных при исследовании химической кинетики. К ним относятся: *Влияние растворителя, Правило линейности свободной энергии, Правило Гринберга, Правило резонанса* и некоторые другие, *главенствовавшие* до появления ТЭВ.

На основании систематизации всех приведенных выше данных мы можем сказать следующее. В результате проделанной работы мы смогли понять электронное строение молекул. Мы установили четыре основных момента в механизме образования ковалентной связи, которые определяют свойства молекулы.

1. Связывающие электроны вращаются по орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей ядра.

Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) зависимость энергии связи от числа связывающих электронов и ПЭИ связываемых атомов;

б) зависимость длины связи от ПЭИ связываемых атомов;

в) зависимость полярности молекул от ПЭИ связываемых атомов;

г) физическую природу ОЭПВО (Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей).

2. Связывающие электроны одновременно входят во внешние электронные оболочки связываемых атомов.

Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) насыщенность ковалентной химической связи;

б) правила Льюиса и исключения из них;

в) физическую природу инертности благородных газов;

г) низкое значение энергии связи в аномальных элементах.

3. Электроны в молекулах и в молекулярных ассоциатах обмениваются энергией и меняются местами.

Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) физическую природу выравнивания длин и энергий связи в соединениях, в которых один атом связан с другими атомами связями различных типов;

б) явления, описываемые Теорией резонанса;

в) почему в присутствии радикалов, ионов и т. д. химические связи, для разрушения которых требуется температура более 4000 °С, фактически разрушаются при 400 °С.

В свою очередь физическая природа активности радикалов объясняет, как протекает взаимодействие между насыщенными молекулами, а также механизм (в физическом смысле) каталитических и фотохимических реакций. В общем случае выяснение электронной структуры молекул в рамках G-теории связи, причин аномального поведения некоторых элементов и физической природы различных явлений, описанных в правиле резонанса, позволило интерпретировать физические явления, не прибегая к использованию перечисленных выше правил, равно как и Периодического закона.

4. Энергия электронов в молекулах, в отличие от энергии электронов в атомах, изменяется при получении молекулой тепловой энергии во время возбуждения колебательной и вращательной степеней свободы.

Распад молекулы на атомы связан с поглощением электронами энергии и с увеличением расстояния между атомами, вызванным ростом вращательной и колебательной энергии молекулы во время термического возбуждения. При межатомных расстояниях более 5 Å энергия связывающих электронов близка к электронной энергии в отдельных атомах.

В средней точке (межъядерное расстояние в молекуле около 2 Å) электронная энергия имеет среднее значение. Т. е. в молекуле электроны могут *непосредственно* поглощать энергию большими (световыми) квантами, а также могут *опосредованно* использовать энергию малыми (тепловыми) квантами за счет вращательной и колебательной энергии ядер.

Эта особенность электронной структуры объясняет:

а) почему энергия, необходимая для разрыва химической связи, почти вдвое превышает разность между энергией электронов в отдельных атомах и энергией электронов в молекуле;

б) различие в электронных спектрах атомов и молекул.

Ниже приведены основные положения, объединенные причинно-следственными связями, на которые авторы хотели бы обратить внимание читателей:

- 1) Электрон является частицей.
- 2) Энергия атомных и молекулярных систем пропорциональна квадрату заряда ядра.
- 3) Существуют различия между молекулярными и атомными спектрами.
- 4) Атом имеет слоистую структуру.
- 5) Электронно-ядерная изомеризация происходит, когда это возможно.

Система простых уравнений показала, что использование таких свойств электронов, как отрицательный заряд определенной величины, масса, кинетическая и потенциальная энергия, оказывается достаточным для полуколичественного описания физической природы химической связи и химических реакций.

Что касается преподавания химии, мы стремились упростить интерпретацию и, следовательно, улучшить понимание материала студентами высших учебных заведений. Для объяснения физической природы основных химических явлений студенты должны обладать знаниями по математике (алгебра, геометрия, тригонометрия), физике и химии, по крайней мере, на уровне 11 класса. Авторы полагают, что наиболее практически важным для преподавателей химии в системе объяснений является возможность избежать опасений, высказанных в статье В. С. Шиларда (ЖХО. 1955. Т. 72. С. 215), а также подобных вопросов: *почему вы сегодня предлагаете нам квантово-механические объяснения, несмотря на то, что дискуссия 1990–1992 гг. привела научный мир к заключению о том, что квантово-механическая трактовка ложна, или почему же вы не используете новую систему объяснений?*

Преподаватели могут применять в своей практике различные варианты объяснений в зависимости от уровня знаний студентов. Ниже мы предлагаем несколько примерных схем:

Уровень I

Структура атома: ядро, окруженное электронными оболочками.

Химическая связь: электроны вращаются по орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей ядра.

Химические реакции: распад исходных молекул на частицы. Связывание образовавшихся частиц с другими молекулами.

Электронно-ядерная изомеризация. Образование новых молекул и частиц.

Уровень II

Какие вопросы возникали и какие ответы на них были получены в процессе развития науки?

Что представляет собой наименьшая частица вещества и что такое элемент?

Какие силы соединяют (связывают) наименьшие частицы?

Какие силы могут разрушить связи между наименьшими частицами?

Атомная структура на феноменологическом уровне.

1. Опыты Резерфорда.
2. Эксперименты с энергией ионизации; слоистая структура электронного облака; число электронов в каждом слое, включая внешний, периодическое изменение ПЭИ.

3. Структура и свойства молекул на феноменологическом уровне. Периодическое изменение ПЭИ как следствие слоистой структуры атомов.

4. Химические реакции (объяснение на феноменологическом уровне): распад исходных молекул на частицы. Взаимодействие образовавшихся частиц с другими молекулами. Образование новых молекул и частиц (объяснение на элементарном уровне): ассоциация и диссоциация как процессы парообразования и конденсации; электронная изомеризация (переход электронов).

5. Почему именно ионы, радикалы и коненсы являются активными частицами?

На следующем уровне вопросы по химической связи могут быть сформулированы парадоксальным образом: *существуют ли особые химические силы?* (Данный вопрос предполагает наличие так называемой *третьей силы* помимо гравитационной и электрической.)

Что в строении атома, на первый взгляд, противоречит обычному электрическому взаимодействию:

- 1) слоистая структура атома;
- 2) одинаковое количество электронов на внутренних оболочках;
- 3) периодичность химических и физических свойств элементов в зависимости от их атомной массы;

- 4) структура молекул;
- 5) участие только двух электронов в образовании связи;
- 6) отсутствие закономерности между ПЭИ и энергией связи;
- 7) различные типы связей;
- 8) динамические и статические связи?

Эти вопросы объясняются G-теорией химической связи. Ответы на них даны либо на качественном, либо на количественном уровнях, с решением основных уравнений или без такового.

Подход к химическим вопросам может быть осуществлен в традиционной феноменологической манере: объяснением понятия *валентности* на основании экспериментальных данных о различных типах химических связей и их энергии.

Затем ставится вопрос о физической природе различных связей: *Существуют ли какие-то специальные силы, связывающие атомы?*

Далее следует обсудить природу многих корреляций, обнаруженных экспериментально: 1) Периодический закон; 2) Правило Льюиса – Ленгмюра – Сиджвика; 3) Правило валентности; 4) Теория резонанса; 5) Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО).

Кроме того, следует подчеркнуть логику и математическую зависимость уравнений, которые могут быть решены аналитически. Например, даже наипростейшая (плоская) модель атома приводит нас к слоистой структуре электронных оболочек и ограниченному числу электронов в наружном слое, что подтверждается экспериментами по определению сродства электронов к атомам и потенциала ионизации. Эксперименты позволяют установить конкретное число электронов в наружной оболочке и различные типы аномальных элементов.

Затем следует вывести основные уравнения, описывающие связи, и сравнить результаты расчета и эксперимента. Следует отметить, что результаты эксперимента и расчета полуколичественно совпадают. Более того, аномалии и взаимосвязи, ранее полученные и сформулированные как правила и теории, также совпадают.

И химическая связь, и химические реакции могут быть объяснены рядом логичных и последовательных шагов в зависимости от степени подготовленности аудитории.

Измерение скорости реакции химически активных частиц (радикалов, ионов, координационно-ненасыщенных соединений и т. д.) с молекулами, открытие и исследование механизма цепных реакций, изучение равновесия «молекула $\rightleftharpoons$ активные частицы» показывают, что взаимодействие насыщенных молекул между собой происходит по цепному маршруту: *ассоциация* – *электронная изомеризация* – *диссоциация*. Активными частицами в химической реакции являются радикалы, ионы, координационно-ненасыщенные соединения. Их всех объединяет возможность присоединения электронов с выделением энергии. Скорость химической реакции определяется концентрацией активных частиц.

Можно объяснить химические реакции следующим образом: в пределах исторического анализа и в рамках Теории элементарных взаимодействий с иллюстрацией простых, комплексных или каталитических взаимодействий различного типа (ионные, радикальные и т. п.) и указанием основных правил, определяющих скорость (правило Семенова – Поляни и правила Гринберга, корреляции Тафта, правило компенсации и т. п.) и избирательность – направление реакций (теория резонанса на примерах реакции, миграция связи в ароматических соединениях).

В объяснении химической связи необходимо подчеркнуть, что при оценке всех положительных вкладов в энергию (сродство атомов к электрону увеличивается при сближении атомов) расчетная энергия получается значительно меньше, чем найденная экспериментально.

Только при учете выигрыша в энергии, получаемого за счет увеличения концентрации положительного заряда ядер, мы получили значение энергии, близкое к экспериментальным данным. Основной выигрыш в энергии достигается за счет взаимного приближения одинаковых зарядов ядер. Как правило, такие парадоксальные объяснения представляют наибольший интерес и поэтому легче запоминаются.

При объяснении химических реакций следует придерживаться следующей схемы. Ранее считали, что молекулы взаимодействуют молекулярно. Такая схема во многом соответствует кинетике (первый порядок по обоим реагентам), однако это предположение противоречит

энергетике, а соответственно, и скорости реакции. Затем были открыты радикальные реакции и цепные процессы.

При проведении исследований было обнаружено, что скорость взаимодействия радикалов с молекулами высока. В свое время радикальные и цепные реакции рассматривали как исключения. Долгие годы термин *цепные процессы* использовали только для радикальных реакций.

Цепные реакции координационно-ненасыщенных соединений были открыты в 1980-х гг. До этого цепные схемы ионных превращений описывали без использования термина *«цепные реакции»*. Постепенно научный мир пришел к выводу, что настоящим исключением являются молекулярные реакции. В самом деле, в ходе эволюции научной мысли нужно было преодолеть психологические трудности. Так, например, когда были открыты цепные реакции, за ними последовали разветвленные цепные реакции Нернста, Боденштейна, Семенова, Хиншелвуда. Затем пришло время для изучения радикальных цепных реакций.

В ходе экспериментальных и теоретических исследований было установлено, что одной из основных характеристик этих реакций является концентрация радикалов в реакционной смеси, которая оказалась много выше, чем это следовало из условия равновесия. Это свойство было выделено в качестве основного показателя цепной реакции. Так, если ионные реакции, например в жидкой фазе, не имеют этого признака, их не относили к классу цепных реакций.

Однако, если считать, что такие факторы, как высокая скорость реакции, низкая энергия активации, низкий расход энергии и образование новых активных частиц, являются атрибутом цепных превращений, то ионные реакции полностью подпадают под это определение. Цепной процесс химической реакции действительно отвечает на следующий вопрос:

Как протекает межмолекулярное взаимодействие при температуре около 400 К, если для разрыва связи во взаимодействующих молекулах требуется температура более 3000 К?

Следующий вопрос касается активности этих активных частиц, которую можно объяснить при помощи явления электронной изомеризации.

И наконец, молекулярные реакции (их скорость и энергетические параметры), которые являются не исключением, а редко случающимся примером, также могут быть объяснены с помощью электронной изомеризации.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО КОРРЕКТНОСТИ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

На чем основана *G-теория химической связи*?

G-теория химической связи основана на модели, в которой пара связывающих электронов вращается в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра. Правильность данной модели подтверждается тем, что аналитический расчет энергии молекулы водорода отличается от экспериментально полученной энергии менее чем на 4 %. Для расчета применялись только данные по энергии ионизации атома водорода и заряду ядра атома водорода. Под электроном подразумевается частица с определенной массой, зарядом и орбитальной траекторией.

Знания о строении атома водорода позволили нам прийти к заключению о том, что при образовании молекулы водорода два связывающих электрона (по одному от каждого атома) внедряются во внешние недостроенные (одноэлектронные) оболочки связываемых атомов водорода. Иными словами, во время образования ковалентной связи количество электронов в оболочке каждого атома увеличивается на единицу.

Расчеты, произведенные для молекулы водорода, позволили определить рост эффективного заряда (влияющего на связывающие электроны) связываемых атомов водорода. Совпадение результатов расчета и эксперимента продемонстрировало, что во время образования молекулы водорода из атомов водорода основными взаимодействиями являются простые электростатические взаимодействия.

Благодаря пониманию того, что простые электростатические взаимодействия являются определяющими, нам удалось рассчитать модель, в которой ядра имеют более одного электрона, а молекулы

образуются из атомов с различными зарядами ядер. Применение этой модели к атомам, отличным от атомов водорода, потребовало дополнительных предположений, так как аналитическое решение было невозможно. Суть дополнительного предположения заключалась в том, что влияние других электронов и ядер атомов определялось по энергии ионизации электронов, принимающих участие в образовании связи.

С учетом данного предположения мы вычислили зависимости энергии связи, длины связи и моментов диполя в двухатомных молекулах от ПЭИ связываемых атомов. Зависимости совпадают с экспериментальными, определенными для двухатомных молекул в газообразном состоянии.

Важно подчеркнуть, что зависимости, определенные по модели, казались парадоксальными до сравнения с экспериментом. Так, например, зависимость энергии ковалентной связи должна коррелировать с ПЭИ связываемых атомов.

Совпадение расчетных зависимостей с результатами эксперимента (когда длина ковалентной связи зависит от ПЭИ связываемых атомов и уменьшается с ростом ПЭИ, когда энергия связи проходит через максимум) является одним из основных аргументов в поддержку правильности нашей теории.

Аналитическое решение системы уравнений, составленной на основании модели, продемонстрировало, что для ковалентных связей зависимость энергии связи от ПЭИ проходит через максимум. Максимум, согласно расчетам, имеет форму параболы и соответствует ПЭИ, равной 10 эВ.

Экспериментально определенная зависимость энергии ковалентной связи от ПЭИ также является параболой. Максимальное значение экспериментальная кривая имеет, когда ПЭИ = 10 эВ. Более того, и экспериментальная, и расчетная параболы пересекли ось ординат в точках ПЭИ = 3 эВ и 15 эВ (для двухатомных молекул, в которых атомы связаны гетерополярной ковалентной связью). Была вычислена зависимость энергии связи от ПЭИ одного из атомов; она выражена прямой линией. Расчетная и экспериментальная прямые практически совпадают.

Правильность гипотезы подтвердилась совпадением экспериментальных данных и аналитических решений системы

уравнений. Аналитическое решение возможно для гомоатомных молекул, когда $N_1 = N_2$. Именно поэтому совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей [равно как и в неожиданных случаях, когда энергия ковалентной гетерополярной связи является и качественной (линейной), и количественной для многих элементов] также стало весомым аргументом в пользу правильности предложенной теории.

Тот факт, что электроны внедряются во внешнюю оболочку связываемых атомов при образовании связи, дополнительно подтверждается:

1) сопоставлением расчетных и экспериментальных данных по энергии связи с результатами экспериментов по сродству атомов к электрону;

2) взаимосвязью между ПЭИ и числом электронов в наружном электронном слое атома.

Так как некоторые атомы имеют отрицательное значение сродства к электрону (в соответствии с экспериментом: электронам требуется энергия для вхождения во внешние оболочки атомов), следует ожидать, что расчетные значения энергии ковалентных связей в молекулах, образованных этими атомами, будут много выше экспериментально определенных. В действительности, сравнение экспериментально полученных значений энергии связи в двухатомных молекулах, образованных элементами с отрицательным сродством к электрону, с расчетными значениями энергии связи и значениями, экспериментально полученными для элементов с положительным сродством к электрону, показало, что энергия связи для элементов с отрицательным сродством много ниже.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают корректность модели и приводят к однозначной схеме, где связывающие электроны переходят во внешние слои связываемых атомов. Этих примеров должно быть достаточно для подтверждения теории.

Ниже мы приводим материалы дополнительных исследований, проведенных в рамках нашей теории. Они включают экспериментальные данные по строению устойчивых соединений, роль

изменения электронной энтропии в затратах энергии, необходимой для разрыва связи в молекуле водорода.

Что касается объяснения зависимости значения заряда от расстояния между ядрами и потребления энергии электронами небольшими тепловыми квантами, то такое потребление возникает в соответствии со схемой роста энергии в ядрах, с увеличением расстояния между ними, со снижением эффективного заряда, удалением электронов от ядра атома гелия; это представляет собой энергию молекулы водорода после исключения всех сил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ЭНТРОПИИ ЭЛЕКТРОНОВ

1. Различие электронных спектров атомов и молекул. Если мы возьмем атом водорода, количество линий в спектре атома водорода отличается на 2 порядка (атомарный водород < 100 линий; молекулярный водород $> 30\,000$ линий).

2. Отклонение экспериментально определенной теплоемкости от расчетной. (Во время проведения расчетов предполагалось, что электронная теплоемкость становится заметной только при температуре выше $5000\text{ }^{\circ}\text{C}$.)

Экспериментальные данные, подтверждающие возможность электронно-ядерной изомеризации, это данные, относящиеся к исследованию скоростей изомеризации в многочисленных соединениях (в т. ч. таутомерная изомеризация).

Основы, на которых базируется наша теория, являются непротиворечивыми (они не содержат противоречивых предпосылок) и не содержат никаких дополнительных предположений. В настоящее время не известны ни теоретические предположения, ни экспериментальные результаты, противоречащие нашей теории.

Все это, несомненно, говорит в пользу правильности G-теории химической связи!

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ РАСЧЕТА КОВАЛЕНТНОГО РАДИУСА И ЭНЕРГИИ СВЯЗИ АТОМА ВОДОРОДА

В разделе 4.4 книги «Как образуется химическая связь и протекают химические реакции» мы пытались объяснить расхождение расчета по модели с экспериментом. Наибольшее расхождение расчета с экспериментом (20 %) наблюдалось при сравнении расчетных и экспериментальных данных по длине связи в молекуле водорода.

Длина связи в молекуле водорода, приведенная в основном справочнике *Hand Book of Chemistry and Physics* (1985th Edition, p. 9.21), составляет $0.7414 \text{ \AA}$, и соответственно ковалентный радиус водорода равен $0.3707 \text{ \AA}$. Величина ковалентного радиуса атома водорода в молекуле водорода уже более 70 лет волнует передовую научную химическую общественность. Суть волнения состоит в том, во всех соединениях, в которых атомы связаны ковалентной связью, длина ковалентного радиуса атома A практически одинакова и равна его ковалентному радиусу в двухатомной молекуле $A-A$. Единственным исключением является атом водорода.

Длина его ковалентного радиуса во всех других соединениях: HF, HCl, HBr, HI, H_2O , H_2S , H_2Se , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_3 , C_6H_6 , HCN, SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , кроме молекулы водорода, колеблется в интервале $0.28-0.32 \text{ \AA}$. В связях $A-H$, где A отличается по энергии ионизации от атома водорода менее чем на 1 эВ, интервал колебаний составляет $0.29-0.31 \text{ \AA}$. Следует добавить, что в перечисленных выше соединениях потенциал ионизации атома, с которым соединен атом водорода, и ковалентный радиус меняются в интервале 7.3 (Sn) – 17.4 (F) эВ и $0.64 \text{ (F)} - 141 \text{ (Sb)} \text{ \AA}$ соответственно. Для сравнения, длина ковалентного радиуса атома углерода во всех изученных соединениях отличается от его длины в алмазе $0.771 \text{ \AA}$ менее чем на $0.011 \text{ \AA}$ в ряду: этан, пропан, неопентан, циклогексан, метан – и во всех других ковалентных соединениях углерода. Обоснованного, даже феноменологического объяснения этой аномалии ковалентного радиуса атома водорода за 70 лет интереса к этому парадоксу так и не было предложено.

Как указывалось выше, расчеты по модели молекулы водорода дали значение электронной энергии молекулы водорода с отклонением от экспериментального значения $\pm 3 \%$.

Кроме электронной энергии нами была рассчитана и длина связи в молекуле водорода r_e , которая составила $0.582 \text{ \AA}$. Т. е. величина

рассчитанного ковалентного радиуса атома водорода $0.291 \text{ \AA}$ попала в пределы его колебаний $0.29\text{--}0.31 \text{ \AA}$ для всех изученных ковалентных соединений водорода. Следует добавить, что длина связи в молекуле водорода рассчитывалась до введения поправки -5.5% , вносимой в расчет энергии молекулы. С учетом этой поправки энергия молекулы уменьшается и, соответственно, рассчитанная длина связи должна увеличиваться, однако предел отклонения не может превышать $+5.5 \%$. Т. е. верхним пределом рассчитанной длины ковалентного радиуса атома водорода является $0.307 \text{ \AA}$, величина, также лежащая в пределах $0.29\text{--}0.31 \text{ \AA}$.

Совпадение с экспериментом основных параметров молекулы водорода (энергии и ковалентного радиуса водорода), с одной стороны, подтвердило корректность модели, а с другой – поставило вопрос об обстоятельствах, приведших к получению в ходе эксперимента и включению в справочники некорректных экспериментальных данных по длине связи в молекуле водорода.

Согласно книге L. Pauling и E. Bright (Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry, p. 349), с 1927 г. после расчета молекулы водорода Гайтлером и Лондоном в течение последующих 6 лет было выполнено еще 6 квантово-механических расчетов. В этих расчетах определялась энергия связи в молекуле водорода и длина связи. В этот период времени согласно экспериментальным данным энергия связи в молекуле водорода (D_e) равнялась 4.72 эВ. Рассчитанная величина возрастала со временем в следующем порядке: 3.14 (W. Heitler and F. London, 1927), 3.47 (Heitler and London, Wang), 3.76 (Wang), 4.00 (Weinbaum (ionic)), 4.02 (Rosen, 1931), 4.10 (Weinbaum, 1933), 4.72 (James and Coolidge, 1933) – см. табл. 1.

История вопроса. Ошибиться может каждый, особенно при обработке электронных спектров молекул, когда количество линий, из которых надо выбрать, измеряется сотнями в спектральных данных эксперимента. Вероятность ошибки резко повышается, если эксперимент делается после теоретического расчета и в ходе эксперимента не оценивается его погрешность, обусловленная методикой эксперимента и обработкой его результатов. В рамках квантовой механики разрешено неограниченное количественно

неоцениваемых предположений в ходе расчета. Их количество всегда более чем достаточно для сближения результатов расчета с результатами эксперимента.

ТАБЛИЦА 1

**Результаты приближенных вычислений
для нормальной молекулы водорода**

Авторы расчетов	D_e , эВ	r_e , Å
Heitler–London–Sugiura	3.14	0.80
Molecular-orbital treatment	3.47	0.73
Wang	3.76	0.76
Weinbaum (ionic)	4.00	0.77
Rosen (polarization)	4.02	0.77
Weinbaum (ionic-polarization)	4.10	
James–Coolidge	4.722	0.74
Experiment	4.72	0.7395

На примере истории и с Герцбергом, и Колосом, и Вольневичем видно, что, по крайней мере, при спектральном определении энергии связи в молекуле водорода при обработке результатов эксперимента можно добиться совпадения экспериментального результата с расчетом до 4-й значащей цифры. Расчетная энергия диссоциации – $36117,4 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальное значение (эксперимент Герцберга, поставленный до 1968 г.) – $36113,6 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$. В обычной научной работе такое совпадение экспериментальных и расчетных данных неопровержимо доказывает, что количество разрешенных предположений в ходе квантово-механических расчетов и в ходе обработки экспериментальных спектров более чем достаточно для практически неограниченного сближения результатов расчета с результатами эксперимента. Чтобы сбить читателя с этого очевидного вывода, иного повода или разумной причины мы пока не придумали.

С другой стороны, нам трудно принять легенду, сопровождающую эту историю уже более 50 лет. Согласно этой легенде, и Колос, и Герцберг были обескуражены – чем бы вы думали? Мы уверены, что вы не догадаетесь. Колос целый год был расстроен тем, что рассчитанное значение энергии диссоциации было ниже (пускай

только в 5-м знаке, но ниже), чем экспериментальное. Одно это расстройство, если оно было, уже свидетельствовало, что он перестарался в подгоночных расчетах. Хорошим тоном в квантовой механике и ее философией считалось, что рассчитанное значение энергии должно быть ниже, чем экспериментальное (к которому оно подгонялось).

Как пишется в учебниках (в частности: *Яцимирский К. Б.* и *Яцимирский В. К.* Химическая связь. 1975. С. 145), в 1969 г. Герцберг провел очень трудные, но точные измерения энергии диссоциации молекулы водорода и нашел, что энергия ее диссоциации равна $36117,3 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Такое немыслимое совпадение теперь уже эксперимента с теорией доказывает неограниченные подгоночные возможности спектральных экспериментальных данных под результаты расчета.

В этой же книге Яцимирские описывают и историю экспериментов и расчетов молекулы водорода, предшествующих расчетам Колоса и экспериментам Герцберга. ... Для того чтобы улучшить результат (4.02 эВ, см. табл. 1) в методе валентных связей (ВС) необходимо выйти за рамки описания чисто ковалентной связи и учесть ионную составляющую. Для дальнейшего улучшения метода молекулярных орбиталей (МО) необходимо учитывать взаимодействие различных МО, так называемое конфигурационное взаимодействие. Величина 4.12 эВ (ВС с ионными членами или МО с конфигурационным взаимодействием) еще существенно меньше экспериментального значения. Кроме лево-правой корреляции следует также учитывать азимутальную и радиальную. Джеймс и Кулидж учли эти факторы и получили результат 4.72 эВ, всего на 0.027 эВ отличающийся от экспериментального. Колос и Рутан провели еще более совершенный расчет (1960 г.) и получили $E_{\text{дисс}} = 4.7467 \text{ эВ}$ при экспериментальном значении $E_{\text{дисс}} = 4.7466 \pm 0.0007 \text{ эВ}$.

Полная аналогия наблюдается и в подробно рассматриваемом нами выше случае.

В 1927 г. Хори (*Hory // Zeit. f. Phys.* 1927. Bd. 44. S. 834) опубликовал результаты экспериментального определения длины связи в молекуле водорода спектральным методом. Согласно его

результатам длина связи составляла 0.75 Å. Расчетное значение в этот период времени было 0.73–0.8 Å.

В 1928 г. Ванг (*Wang* // *Phys. Rev.* 1928. V. 31. P. 579) опубликовал результаты своего квантово-механического расчета, в котором он определил момент вращения и длину связи в молекуле водорода. Эти значения равнялись $0.4565 \cdot 10^{-40}$ и 0.76 Å соответственно.

В январе 1930 г. Х. Хайман, Р. Джеппесен (*Hyman H., Jeppesen R.* // *Nature.* 1930. С. 462) публикуют результаты экспериментального определения момента вращения и длины связи в молекуле водорода. Методика эксперимента практически идентична Хори, отличается только обработка экспериментальных данных. Согласно результатам работы момент вращения и длина связи в молекуле водорода равны $0.459 \cdot 10^{-40}$ и $0.7412 \cdot 10^{-8}$ соответственно.

После экспериментов Х. Хаймана и Р. Джеппесена, т. е. после 1930 г., экспериментов по определению длины связи в молекуле водорода не проводилось. Эксперименты, в которых определялась длина связи водорода с другими атомами, проводились на 20 лет позже. 30–50-е годы были годами очарования квантовой механикой. Период критического подхода к квантовой механике наступил только в 90-х годах.

В книге Полингов ковалентный радиус водорода составляет 30 пм, длина связи Н–Н равна 74 пм (*Полинг Л., Полинг П.* Химия: Пер. с англ. / Под ред. М. Л. Карапетянц. М.: Мир, 1978. С. 163).

В рамках приведенных дат понятно, почему длина связи в молекуле водорода внесена в справочники и почему вопрос о ковалентном радиусе атома водорода до данной работы оставался нерешенным.

Совпадение величины ковалентного радиуса атома водорода, рассчитанного по модели, с ковалентным радиусом водорода в его соединениях с другими атомами является независимым дополнительным доказательством корректности модели молекулы водорода.

ДИНАМИЧЕСКИЙ БАЛАНС И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В ТРЕХЪЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛАХ С ОДНИМ ВАЛЕНТНЫМ ЭЛЕКТРОНОМ

Виктор Ю. Ганкин, Юрий В. Ганкин, Александр Л. Санин
Институт теоретической химии, Шрусбери, Массачусетс

Исследования динамического баланса и распределения энергии в двухъядерных молекулах, представленные в [1, 2], продемонстрировали, что для молекул с одним связывающим электроном существует некая зона «плоского» распределения энергии вокруг точки равновесия. Движение электронного кольца на расстояние, составляющее приблизительно $\pm 25\%$ от межъядерного расстояния, приводит к изменению энергии от 0.05 до приблизительно 0.15 эВ, в зависимости от первого потенциала ионизации ядер. Однако, когда кольцо приближается к какому-либо ядру, изменение энергии резко возрастает (приблизительно до 1 эВ), требуя дополнительной энергии для вытеснения электрона за пределы молекулы. Возможно, кто-либо ожидал, что в действительности влияние окружающих ядер должно снизить этот эффект, т. е. повысить проводимость. Поэтому исследования трех- и четырехъядерных молекул с одним или двумя связывающими электронами могут быть особенно интересными.

В данной статье представлен теоретический анализ модели двухъядерной молекулы с одним связывающим электроном, разработанной в [1 и 2], распространяется на случай с тремя ядрами.

1. Модель трехъядерной молекулы и основные уравнения

Мы рассматриваем конфигурацию молекулы, представленную на рис. 1.

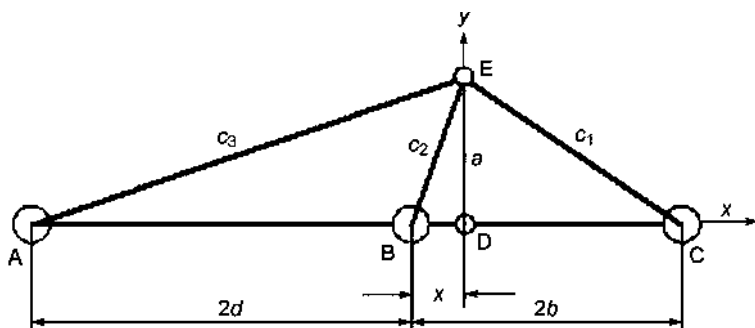


Рис. 1. Асимметричная модель трехъядерной молекулы

Ядра A, B и C обладают одинаковым положительным зарядом из N элементарных частиц в каждом. Валентный электрон E вращается вокруг оси ABC с радиусом вращения a .

Прежде всего рассмотрим уравнение равновесия электростатических сил, приложенных к каждому ядру.

Для ядра A такое уравнение выглядит как:

$$-N^2 e^2 / (2d)^2 - N^2 e^2 / (2d + 2b)^2 + Ne^2 (2d + x) / [a^2 + (2d + x)^2]^{3/2} = 0.$$

В данном уравнении первые два члена обозначают компоненты сил отталкивания, приложенных к ядру A вдоль оси абсцисс от двух других ядер; третий член обозначает компоненту силы притяжения электроном ядра A.

После всех сокращений и выражения всех линейных размеров в единицах a ($x = x/a$, $b = b/a$, $d = d/a$ и 1 вместо x , b , d и a соответственно) это уравнение принимает вид:

$$N[1/d^2 + 1/(d + b)^2]/4 = (2d + x)/[1 + (2d + x)^2]^{3/2}. \quad (1)$$

Аналогично для ядра B:

$$-N(1/d^2 - 1/b^2)/4 = x/(1 + x^2)^{3/2}. \quad (2)$$

и для ядра C:

$$N[1/b^2 + 1/(b + d)^2]/4 = (2b - x)/[1 + (2b - x)^2]^{3/2}. \quad (3)$$

Для практических расчетов вместо переменной x удобнее использовать другую переменную, обозначим ее r , – которая связана с x выражением $x = rb$. Следовательно, $r = x/b$.

Таким образом, уравнения (1) – (3) будут преобразованы в:

$$N[1/d^2 + 1/(b+d)^2]/4 = (2d+rb)/[1 + (2d+rb)^2]^{3/2}; \quad (1')$$

$$-N(1/d^2 - 1/b^2)/4 = rb/(1 + r^2b^2)^{3/2}; \quad (2')$$

$$N[1/b^2 + 1/(b+d)^2]/4 = (2b-r)b/[1 + (2-r^2)b^2]^{3/2}. \quad (3')$$

Существует возможность рассмотреть некоторые особые конфигурации.

Симметричная конфигурация с $r = 0$. Электрон вращается вокруг среднего ядра (В). Такой тип конфигурации продемонстрирован на рис. 2.

В данной ситуации $b = d$. В этом случае уравнения равновесия для ядер А и С идентичны и выглядят как:

$$-N[1/b^2 + 1/(4b^2)]/4 = 2b/(1 + 4b^2)^{3/2}. \quad (1'') \text{ или } (3'')$$

Для ядра В равновесие нулевое и осуществляется автоматически.

Уравнение (1'') или (3'') может быть решено аналитически путем выделения формулы расстояния $b = d$ между ядрами как функции изменения N :

$$b = d = \{(5/32)^{2/3} N^{2/3} / [1 - 4(5/32)^{2/3} N^{2/3}]\}^{1/2}, \quad (4)$$

или:

$$b = d = [0.290099 N^{2/3} / (1 - 1.1604 N^{2/3})]^{1/2},$$

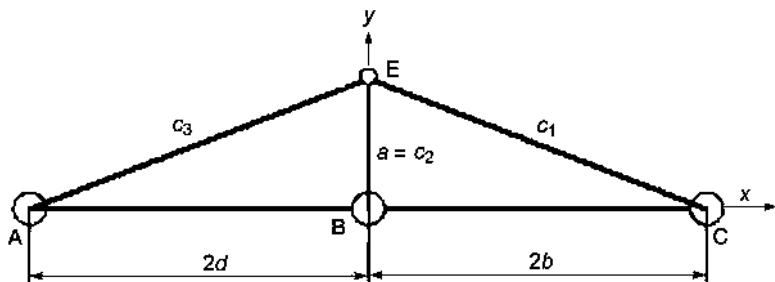


Рис. 2. Симметричная модель трехъядерной молекулы

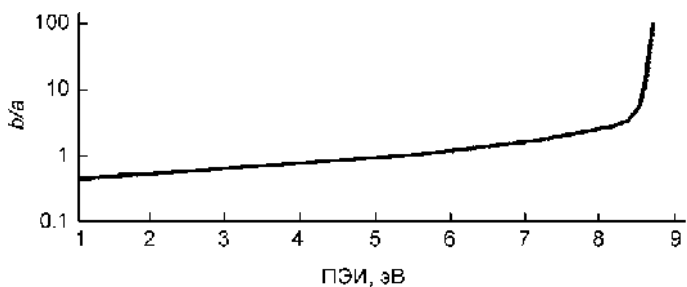


Рис. 3. Зависимость отношения b/a от ПЭИ для трехъядерной симметричной конфигурации молекулы

или, на примере первой энергии ионизации:

$$b = d = \{0.12155 (\text{ПЭИ})^{1/3} / [1 - 0.4862 (\text{ПЭИ})^{1/3}]\}^{1/2} \quad (4')$$

(с ПЭИ в эВ).

График данного уравнения показан на рис. 3.

Когда $N = 1/[4(5/32)^{2/3}]^{3/2} = 4/5$, имеем: $b \rightarrow \infty$ и $d \rightarrow \infty$.

Это означает, что такая молекула не может существовать, так как силы притяжения электрона недостаточно для преодоления взаимного отталкивания ядер. Следовательно, для создания молекулы такого типа N должно быть менее 0.8 (строго), или ПЭИ < 8.7007 эВ.

Для определения абсолютных линейных размеров и энергетических параметров такой молекулы нам следует использовать подход, аналогичный подходу, описанному в разд. 6.4.

Он дает следующую формулу для a как функции безразмерного параметра b (следует помнить, что $b = d$):

$$a = R/F_0,$$

где, в данном случае,

$$F_0 = N[2/(1 + 4b^2)^{3/2} + 1] \quad (5)$$

и $R = 1$ в единицах радиуса Бора (1 радиус Бора $R_B = 0.5292 \text{ \AA}$).

Зависимости b от N (или ПЭИ) определяются уравнениями (4) или (4').

При известном a электростатическая потенциальная энергия данной конфигурации определяется формулой:

$$PE = k_e e^2 N [1.25N/b - 1 - 2/(1 + 4b^2)^{1/2}] / a, \quad (6)$$

а кинетическая энергия:

$$KE = k_e e^2 N [1/(1 + 4b^2)^{3/2} + 1/2] / a^*. \quad (7)$$

В действительности, это кинетическая энергия электрона, вращающегося вокруг оси А–В–С.

Общая (чистая) энергия:

$$E_{net} = k_e e^2 N [1.25N/b - 2/(1 + 4b^2)^{1/2} + 1/(1 + 4b^2)^{3/2} - 1/2] / a. \quad (8)$$

Здесь $k_e e^2 = 27.115 R_B / C^2$.

График E_{net} как функции ПЭИ показан на рис. 4.

Абсолютное значение E_{net} монотонно увеличивается с ростом ПЭИ.

Интересно проверить, применимо ли к подобным системам правило вириала.

Для этого мы можем использовать критерий $D_v = |\Pi \dot{E}| / (K \dot{E}) - 2$, демонстрирующий отклонение от правила вириала (см. [1]). Используя уравнения (4)–(6), мы видим, что для любого значения заряда N значение D_v равно 0, т. е. к таким системам правило вириала применимо.

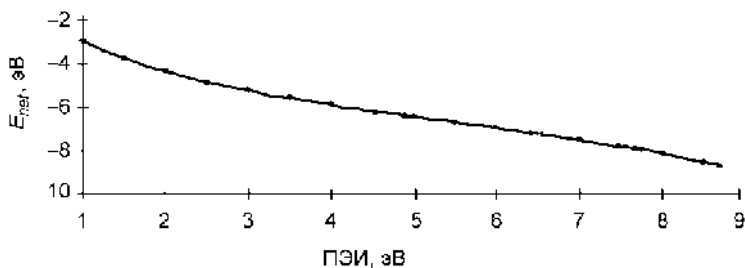


Рис. 4. Зависимость полной энергии E_{net} от ПЭИ атомов для трехъядерной симметричной конфигурации молекулы

* Как следует из данной формулы и уравнения (5), $KE = k_e e^2 / 2a^2$, но для получения уравнений в более общем виде мы используем уравнение (5).

В контексте трехъядерной конфигурации двухъядерный случай с зарядами $2N$ и N может рассматриваться как предельный случай с расстоянием $2d$, равным 0. Уравнения (1') и (2') в этом случае неприменимы, однако их можно преобразовать в одно уравнение без члена $1/d^2$.

Такого вида уравнение может быть решено методами, описанными в разд. 6.4.

2. Несимметричная трехъядерная конфигурация

В общем случае, когда $r \neq 1$ или 0 и $d \neq 0$, нам нужно решить систему из трех нелинейных уравнений с переменными в дробных степенях.

Данная система может быть следующим образом сведена к системе из двух уравнений.

Уравнение (2') может быть решено для переменной d :

$$d = N^{1/2} b (1 + r^2 b^2)^{3/4} / [N(1 + r^2 b^2)^{3/2} - 4rb^3]^{1/2}. \quad (9)$$

Подстановка этого выражения в уравнение (3') дает:

$$N \{ 1/b^2 + 1/[b + N^{1/2} b (1 + r^2 b^2)^{3/4} / [N(1 + r^2 b^2)^{3/2} - 4rb^3]^{1/2}]^2 \} / 4 - \\ - (2 - r)b[1 + (2 - r)^2 b^2]^{3/2} = 0. \quad (10)$$

Как следует из этого уравнения, $d \rightarrow \infty$, когда $N(1 + r^2 b^2)^{3/2} \rightarrow 4rb^3$, следовательно, данное выражение представляет предельный случай, в котором трехъядерная система сводится к двухъядерной.

Уравнение (10) содержит только две переменные, r и b , однако оно не решается аналитически. Тем не менее решение может быть найдено либо методом итераций, либо графически*.

* Для итераций полезно получить производную d/db уравнения (10). Эта производная имеет следующий вид:

$$\frac{d}{db} (\text{ур. 10}) = \frac{-12N^{1/2} r^2 b^2 (r^2 b^2 - b + 1)}{(1 + r^2 b^2)^{1/4} \{ [N(1 + r^2 b^2)^{3/2} - 4rb^3]^{1/2} + N^{1/2} (1 + r^2 b^2)^{3/2} \}^3}. \quad (11)$$

Данная формула может быть использована для решения уравнения (10) методом Ньютона.

Таким образом, общий алгоритм решения трехъядерной схемы может быть описан следующим образом.

Используя уравнения (9) и (10), для рассматриваемого значения зарядов ядра N и для любого значения параметра r можно рассчитать продольные размеры молекулы (параметры b и d). Подстановка этого набора параметров в уравнение (1') (последнее из всех первоначальных уравнений равновесного состояния (1')–(3')) покажет, сбалансирована ли эта конфигурация статически, т. е. имеет ли место равновесие сил, приложенных к ядрам. Это так, если левая и правая части данного уравнения равны (с некоторой погрешностью). В противном случае максимальное различие между ними задает степень неравновесия (D_f) для систем в целом.

Далее, для любой заданной конфигурации энергетические параметры молекулы могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$a = 1/F_0,$$

где

$$F_0 = N \{ 1/[1 + (2 - r)^2 b^2]^{3/2} + 1/(1 + r^2 b^2)^{3/2} + 1/[1 + (2d + rb)^2]^{3/2} \}.$$

Потенциальная энергия:

$$PE = 27.115N \{ N[1/b + 1/d + 1/(b + d)]/2 - 1/[1 + (2 - r)^2 b^2]^{1/2} - 1/(1 + r^2 b^2)^{1/2} - 1/[1 + (2d + rb)^2]^{1/2} \} / a. \quad (12)$$

Кинетическая энергия:

$$KE = 27.115N \{ 1/[1 + (2 - r)^2 b^2]^{3/2} + 1/(1 + r^2 b^2)^{3/2} + 1/[1 + (2d + rb)^2]^{3/2} \} / 2a. \quad (13)^*$$

Общая (чистая) энергия:

$$E_{net} = PE + KE.$$

* Вновь $KE = \frac{k_e e^2}{2a^2}$.

Расчеты были выполнены для трехъядерных схем с $N = 0.5, 0.6, 0.7, 0.7698$ и 0.79 (ПЭИ = 3.399, 4.894, 6.662, 8.056* и 8.485 эВ соответственно).

Некоторые результаты вычислений приведены на графиках ниже.

На рис. 5 показана зависимость E_{net} от r для различных ПЭИ. Графики демонстрируют, что предельное значение параметра r (при котором схема превращается в двухъядерную, так как $d \rightarrow \infty$) равно приблизительно 1 для схем с зарядом ядер до 0.77 (ПЭИ = 8.056 эВ) и снижается при последующем росте заряда. Для ПЭИ = 8.056 эВ существует несколько различных форм графика E_{net} как функции r по сравнению с графиками для других значений ПЭИ (см. рис. 11); а именно, график

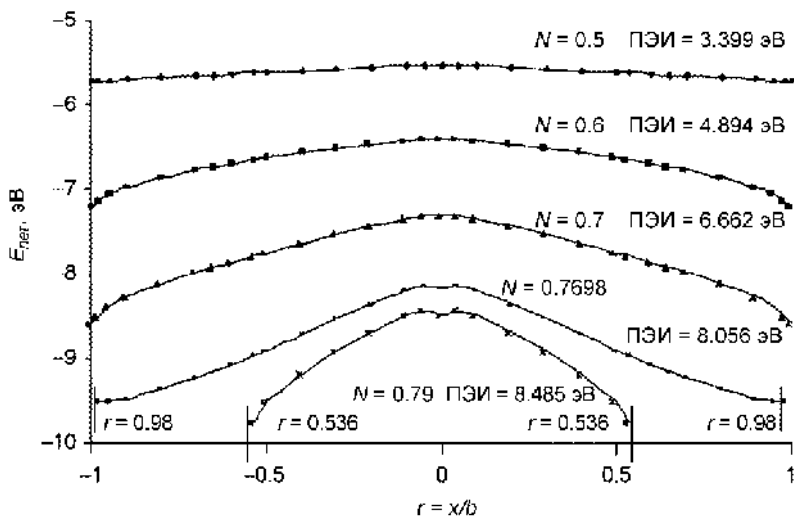


Рис. 5. Зависимость полной энергии молекулы E_{net} трехъядерной конфигурации от r для различных N и ПЭИ

* Как показано в статье [1], данное значение ПЭИ соответствует границе зоны разделения (S-зоны) двухъядерной гомоатомной молекулы, следовательно, особый интерес вызывает ситуация, когда r приближается к 1, т. е. трехъядерная схема превращается в двухъядерную.

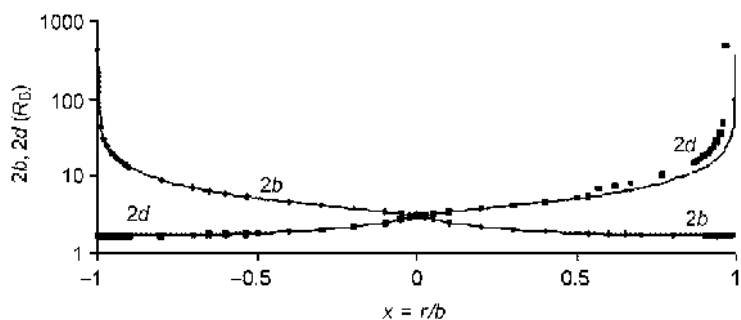


Рис. 6. Зависимость линейных размеров $2b$ и $2d$ от r для симметричной трехъядерной модели с $N = 0.6$ (ПЭИ = 4.89 эВ)

становится плоским на «хвостах» (вблизи $r = -1$ и $+1$). Такое поведение соответствует результатам исследований двухатомных молекул в [1].

Кроме того, для конфигураций с ПЭИ, равной или выше 8.056 эВ, существует небольшой интервал вблизи $r = 0$ (приблизительно $r \leq 0.03$), в котором имеет место незначительная, неглубокая потенциальная яма. Этот факт подразумевает некий рост равновесия для симметричных схем в данном интервале.

На рис. 6 показаны графики зависимости линейных размеров $2b$ и $2d$ для ядер с зарядами $N = 0.6$ от положения электрона x , а на рис. 7 и 8 – их линейные размеры отдельно для $N = 0.79$.

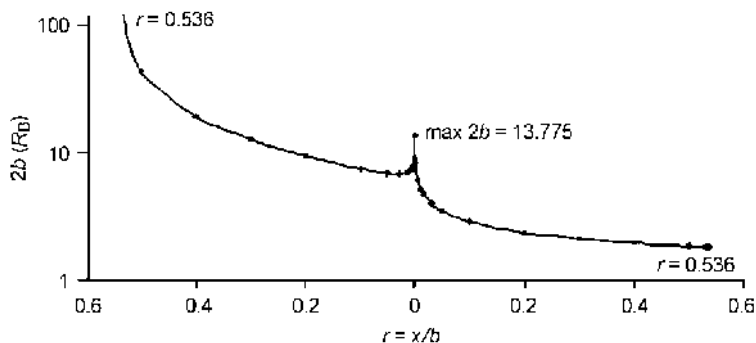


Рис. 7. Зависимость линейного размера $2b$ от r для симметричной трехъядерной модели с $N = 0.79$ (ПЭИ = 8.485 эВ)

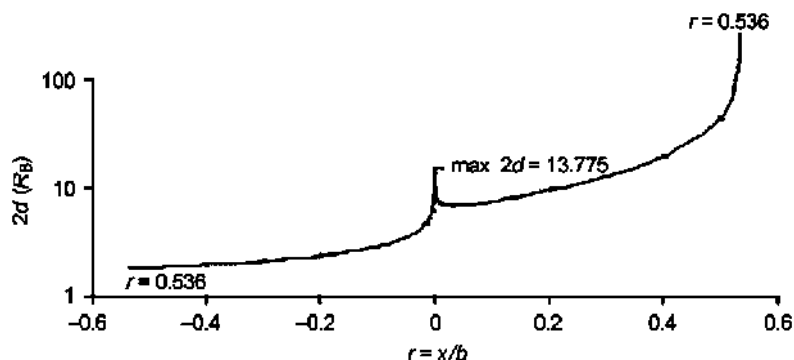


Рис. 8. Зависимость линейного размера $2d$ от r для симметричной трехядерной модели с $N = 0.79$ (ПЭИ = 8.485 эВ)

Рис. 7 и 8 также демонстрируют, что в той же узкой зоне вокруг среднего ядра В ($r \leq 0.03$) любое небольшое смещение электрона приводит к уменьшению расстояний $2b$ и $2d$. Это значит, что оба внешних ядра (А и С) движутся к точке В.

На рис. 9 показаны зависимости критериев неравновесного состояния D_f и D_v от r для ядер с зарядом $N = 0.79$.

Критерий энергетического неравновесного состояния D_v должен быть оценен на основании его номинального абсолютного значения, равного 2. Оценка критерия неравновесного состояния сил D_f может быть произведена на основании точности вычислений баланса, которая обычно приблизительно равна 10^{-6} . Следовательно, критерий D_f более определяющий, чем D_v .

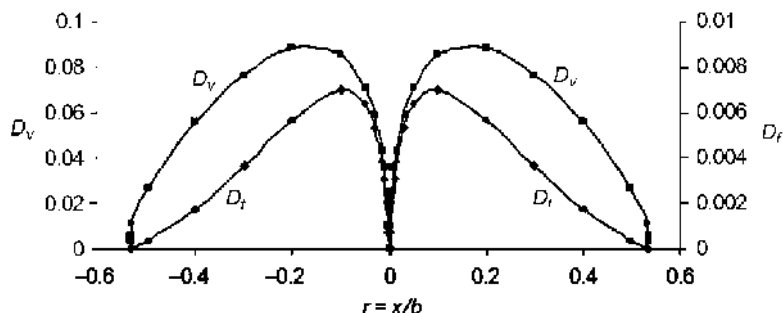


Рис. 9. Зависимость критериев неравновесного состояния D_f и D_v от r для трехядерных схем с $N = 0.79$ (ПЭИ = 8.485 эВ)

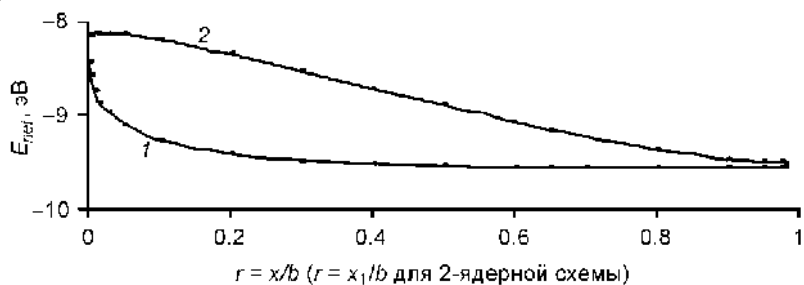


Рис. 10. Зависимость энергии молекулы E_{net} от движения электрона вдоль оси абсцисс для двухъядерной (1) и трехъядерной (2) симметричных схем с $N = 0.7698$ (ПЭИ = 8.0563 эВ)

Сравнение зависимостей E_{net} от движения электрона вдоль оси абсцисс для двух- и трехъядерной схем показано на рис. 10, для $N = 0.7698$ (ПЭИ = 8.0563 эВ). Для двухъядерной схемы параметр r по оси абсцисс составляет x_1/b , где расстояние x_1 измеряется от левого ядра к правому (см. [2]).

В отличие от двухъядерной схемы, кривая E_{net} для трехъядерной схемы более крутая, очевидно, в связи с более сложным взаимодействием между ядрами.

3. Замороженная молекулярная модель

В статье [1] было введено понятие «замороженной» двухъядерной схемы. В данной работе мы перенесем это понятие на трехъядерные модели. Следовательно, мы отделим модель с «замороженными» ядрами от моделей со «свободными» ядрами, которые рассматривались выше. В случае «замороженных» трехъядерных моделей мы также будем называть их «схемы с замороженными b, d ».

Оценка основных величин и энергетических параметров для «замороженных» моделей аналогична таковой для свободных моделей с одним исключением в виде межъядерных расстояний b и d , которые остаются постоянными.

Некоторые результаты таких расчетов, а также расчетов для «свободных» моделей продемонстрированы на рис. 11 и 12.

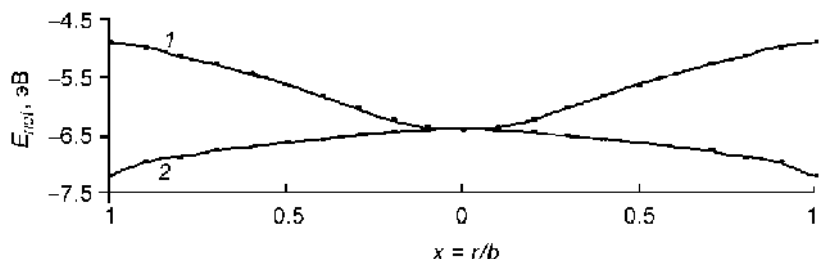


Рис. 11. Сравнение зависимостей E_{net} от параметра $r = x/b$ для замороженных (1) и свободных (2) трехъядерных схем с $N = 0.6$ (ПЭИ = 4.894 эВ)

Как можно ожидать, движение электрона в «замороженных» моделях связано с более высоким уровнем общей энергии молекулы, следовательно, эти состояния должны быть менее стабильными и менее вероятными, чем для «свободных» моделей.

Реальные ситуации находятся между двумя этими крайними моделями.

Для получения некой количественной оценки полезно ввести особый критерий, назовем его степенью замороженности – z . С математической точки зрения замороженность степени z означает, что любое изменение расстояний b и d между ядрами возникает для 100 $(1 - z)$ %, как если бы ядра двигались с той

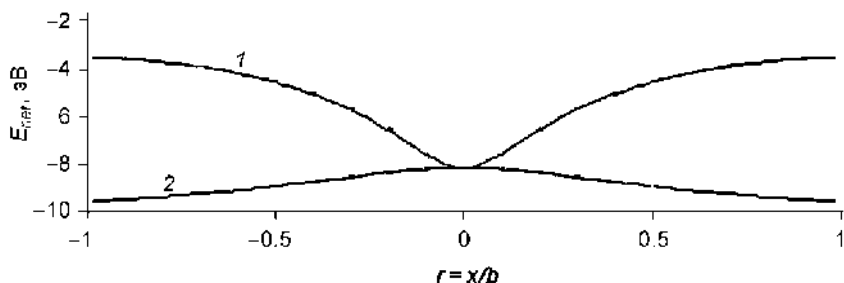


Рис. 12. Сравнение зависимостей E_{net} от параметра $r = x/b$ для замороженных (1) и свободных (2) трехъядерных схем с $N = 0.7698$ (ПЭИ = 8.056 эВ)

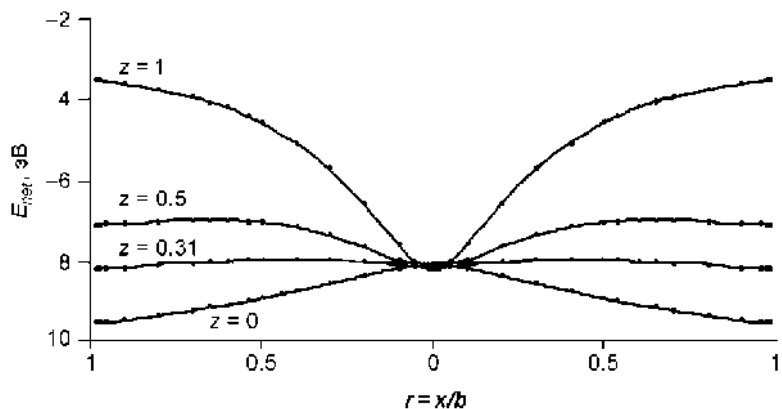


Рис. 13. Зависимость E_{net} от параметра $r = x/b$ для трехъядерной схемы с $N = 0.7698$ (ПЭИ = 8.056 эВ) и различной степенью заморозенности z

же скоростью, что и у электрона,двигающегося вдоль оси абсцисс, а для 100% – как если бы ядра были неподвижны. Предполагается, что изменение радиуса электронной орбиты a также пропорционально z .

Зависимости E_{net} от r для различных z показаны на рис. 13.

Из рис. 13 видно, что может существовать некоторая степень заморозенности, а именно $z \approx 31\%$, при которой кривая E_{net} будет практически плоской, с максимальным отклонением

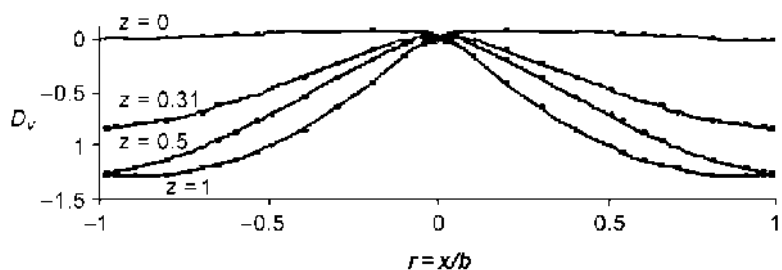


Рис. 14. Зависимость D_v от параметра $r = x/b$ для трехъядерной схемы с $N = 0.7698$ (ПЭИ = 8.056 эВ) и различной степенью заморозенности z

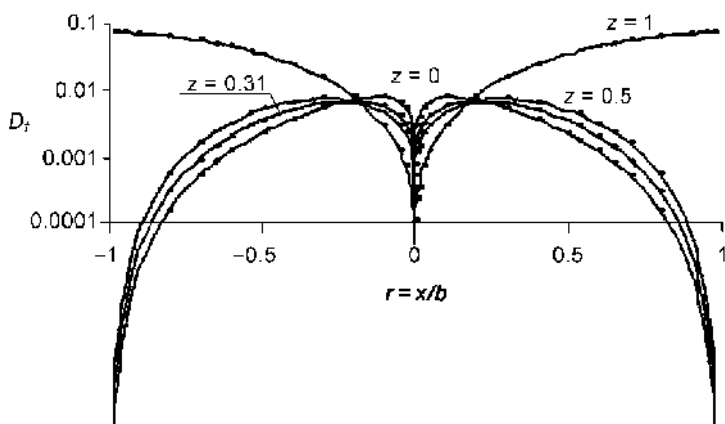


Рис. 15. Зависимость D_f от параметра $r = x/b$ для трехъядерной схемы с $N = 0.7698$ (ПЭИ = 8.056 эВ) и различной степени заморозенности z

менее 0.3 эВ на всем диапазоне движения электрона. В действительности, для всех z в диапазоне между 30 % и 32 % такое отклонение тоже составляет менее 0.3 эВ. Это может привести к возникновению особых интересных эффектов, например *высокой электропроводности*. К сожалению, у нас нет возможности достоверно экспериментально оценить реальную степень заморозенности ядер.

На рис. 14 и 15 продемонстрированы зависимости критериев нарушения равновесия D_v и D_f от r .

Нарушение равновесия сил (D_f) резко увеличивается, когда модель приближается к состоянию полной заморозенности ($z = 1$).

Выводы

1. Представленные расчеты, основанные на уравнениях равновесия, продемонстрировали, что, с рядом ограничений, трехъядерные конфигурации молекул с одним связывающим электроном, скорее всего, существуют; этот электрон обладает некоторой степенью свободы при движении между ядрами.

2. Одно из ограничений трехъядерной схемы состоит в том, что заряд ядер должен быть менее 0.8 эВ, иными словами, ПЭИ должны быть менее 8.7 эВ.

3. Существует определенная связь между двух- и трехъядерными схемами с возможностью взаимного перехода от одной схемы к другой.

4. Критерии равновесия (D_v и D_f), разработанные для двухъядерных схем, применимы и в случае с трехъядерными схемами.

5. Понятие «замороженной» молекулы, развитое в [2] для случая с двумя ядрами, применимо и пригодно в случае с тремя ядрами. Может существовать некоторая степень замороженности (приблизительно 31 %), для которой движение кольца валентных электронов происходит особенно легко, что подразумевает максимальную электропроводность.

Одной из важных задач для будущих исследований должны стать расчеты действительной степени замороженности в трехъядерной молекуле.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Gankin V., Sanin A. Asymmetry Zone for Dial-Atomic Molecules with Single Bonding Electron. ITC, 2004. Reported at 232nd ACS National Meeting SanFrancisco, CA, September 10–14, 2006.
2. Gankin V. Y., Gankin Y. V., Sanin A. L. Dynamic Balance and Energy Distribution in Two-Nucleus Molecules with Single-Electron Bonding. Reported at 225th ACS National Meeting SanFrancisco, CA, March 23–27, 2003.

ПРИЛОЖЕНИЕ С

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ**

Мы разработали систему объяснения основных химических и физических явлений без введения понятий квантовой химии (www.ITChem.ru). На основании этого подхода мы создали объяснение электропроводности в металлах. Традиционно металлы в твердом агрегатном состоянии описываются в виде трехмерной решетки с частично ионизированными атомами на узлах. Электроны, отделившиеся от атомов, свободно движутся во всех направлениях («электронный газ», «положительные ионы в море окружающих их электронов»). Под действием напряжения свободные электроны двигаются в направлении поля. Это объяснение противоречит современным представлениям о том, что электроны в металлах прочно связаны с атомами и не существует ни ионизированных атомов, ни электронного газа. Мы продемонстрировали, что, на первый взгляд, свободное движение «прочно связанных» электронов в направлении поля определяется последовательным замещением электронами, поставляемыми катодом, электронов, поглощенных анодом.

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В 1989 г. Отделение химического образования Американского химического общества и Национального научного фонда (ННФ) осознали необходимость разработки альтернативного учебника по общей химии.

Основным отличием нового учебника должно было стать исключение из него квантово-химических объяснений химических явлений. Широко используемые квантово-химические объяснения включают парадигмы и принципы, физические основы которых остаются неясными. Согласно Дж.Н. Спенсеру (*Journal Chemical Education*. 1991. №. 3. С. 182), основам квантовой химической интерпретации нельзя обучить. В 2004 г. мы разместили на нашем

сайте ITChem.com черновик учебника Общей химии, в котором мы предприняли попытку объяснить основные химические явления (физическую природу химических связей в дальтонидах и химические реакции, включая объяснение физической природы периодического закона, правил Льюиса и правил резонанса), не используя квантово-химический подход. Мы представили эти данные на рассмотрение и обсуждение на предыдущих конференциях American Chemical Society (см. SciFinderGankin).

Данная работа посвящена объяснению физической природы химической связи в бертоллидах, или, точнее, химической природы связи в металлах в твердом агрегатном состоянии.

Приблизительно 80 из 100 известных элементарных веществ (элементов) – это металлы. Металлические двухатомные молекулярные системы представляют более половины всех химических соединений. Согласно Паулингу (*Паулинг Л. Природа химических связей*, 1959. С. 394), основную часть времени при изучении химии должны занимать металлы. Фактически, только 1 % страниц его учебников химии посвящен металлическим связям.

Паулинг отмечает: «Сложившаяся ситуация объясняется тем, что для металлов не было разработано структурной теории, подобной той, что создана для неметаллов». Существуют объяснения металлических свойств только для единичных случаев. Например, в физике для объяснения природы электрического тока предполагается, что часть валентных электронов свободна и присутствует в металлах в виде электронного газа. Это предположение объясняет тот экспериментальный факт, что электрический ток в металлах возникает при очень низком напряжении 10^{-8} В.

Однако данное предположение противоречит теории химической связи, в соответствии с которой химическая связь образуется благодаря росту абсолютного значения потенциальной энергии валентного электрона. Т.е. после образования химической связи валентные электроны соединены с ядром атома посредством более прочной связи, нежели в отдельных атомах.

Согласно экспериментальным данным, полученным при исследованиях фотоэффекта, эмиссии электронов и атомизации металлов, не менее 2 эВ должно быть затрачено на отделение электрона от атома металла в твердом агрегатном состоянии. Согласно И. В. Савельеву (*Курс общей физики*, 1998. Кн. 2. С. 294), эмиссия электронов

металлом происходит в том случае, когда напряженность электрического поля (вокруг металла приблизительно 10^{-8} В/см) образуется вблизи поверхности металла. Эти данные полностью исключают возможность существования в металлах свободных электронов в форме электронного газа.

В учебном пособии мы продемонстрировали, что атомы металлов в газообразном состоянии связаны между собой ковалентными связями, причем эти связи идентичны ковалентным связям, образуемым атомами неметаллов, как по физической природе, так и по химическим свойствам.

Однако свойства металлов и неметаллов в твердом состоянии резко различаются. Валентность металлов в твердом состоянии, определяемая количеством атомов металла, присоединяемых к одному атому, также сильно отличается от валентности неметаллов. Например, валентность газообразных элементов первой группы постоянна и равна 1, однако их валентность в твердом состоянии составляет 8 или 12. В то же время энергия химических связей для атомов металлов в газообразном и твердом состоянии одинаковая.

Валентность углерода в состоянии алмаза и в состоянии органического вещества равна 4. Подобным образом иод соединяется прочной ковалентной связью с одним атомом иода как в твердом, так и в газообразном состоянии.

Физические свойства металлов и неметаллов в твердом состоянии сильно отличаются. Металлы обладают электро- и теплопроводностью, тогда как неметаллы являются изоляторами (диэлектриками).

Согласно Питеру П. Эдвардсу (*The New Chemistry* / Ed. N. Hall. Cambridge University Press, 2000. P. 85), до 2000 г. никто не смог ответить на простые вопросы, связанные с электропроводностью металлов: почему металлы проводят электрический ток, а неметаллы являются диэлектриками? Что такое металл? Почему свойства металлов так сильно отличаются от свойств неметаллов? Что такое электрический ток? Какова его физическая природа? И т. д.

Мы смогли разрешить упомянутые противоречия и ответить на поставленные выше вопросы в рамках разработанной нами G-теории химической связи. Во время разработки данной теории возник вопрос, связанный с термической устойчивостью соединений молекул галогена с анионами галогена. Валентность среднего атома иода в молекулах, описываемых как I-I-I, равна 2 (т. е. в два раза выше, чем в молекуле

I₂). Этот атом содержит 9 электронов на внешней орбите, что противоречит теории ковалентной связи. Согласно теории ковалентной химической связи, между ионом и молекулой иода может быть образована только термически нестабильная ван-дер-ваальсова связь. Исследования данного соединения показали, что обе связи (с соседними атомами) в нем имеют одинаковую длину и энергию. Исследования энергии связи соединений, образованных идентичными атомами, но в которых связи различаются по длине и прочности, продемонстрировали, что во всех случаях *все* связи центрального атома равны по длине и энергии. Феноменологическое объяснение этого явления было получено в результате оценки и обобщения экспериментальных данных по электронно-ядерной изомеризации. Мы доказали, что в том случае, когда, в соответствии с теорией химической связи, структурная формула может быть представлена более чем одним способом, в соединении имеет место электронная изомеризация. В результате устанавливается динамическое равновесие между возможными структурами. Разрабатывая теорию химической связи, мы продемонстрировали, что энергия связи равна разности энергии валентных электронов в отдельных атомах и энергии электронов в сформированной молекуле. При образовании молекулы энергия ее валентных электронов снижается, т. е. валентные электроны находятся в энергетическом минимуме. Этот минимум соответствует их вращению в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра. В процессе изомеризации орбита, по которой вращаются электроны, переходит от одного энергетического минимума к другому. Например, в случае с молекулой $\Gamma \dots \text{I} - \text{I}$ пара электронов, вращающихся по орбите и полностью принадлежащих аниону, в процессе изомеризации вытесняет пару электронов, связывающую молекулу иода в процессе изомеризации. В результате изомеризации образуется молекула $\text{I} - \text{I} \dots \Gamma$. Ее электронная энергия равна начальной энергии молекулы. Электроны начинают двигаться в противоположном направлении. В связи с тем что скорость ядер на один-два порядка ниже, чем скорость движения электронов, ядра в таких молекулах занимают среднее положение. Это приводит к уравниванию длины и энергии связей, что экспериментально подтверждается. С другой стороны, когда один атом соединен с идентичным атомом при помощи различных типов химической связи (и длина и прочность связи в этих атомах одинаковая), то можно сказать, что экспериментальные данные подтверждают

движение связывающих электронов в этих соединениях вдоль связей от одной связи к другой со скоростью большей (приблизительно 10^5 м/с), чем скорость движения ядра (приблизительно 10^3 м/с).

Согласно G-теории химической связи, связывающие электроны движутся вдоль оси, соединяющей ядра связанных атомов. Эти электроны перемещаются от одной связи к другой (от одного энергетического минимума к другому, близкому по уровню энергии). Такие связи, называемые *динамическими*, были выделены в отдельную группу. В частности, эти связи образуются в многоатомных (более 2 атомов) молекулах, в которых различные типы связей соединяют центральные атомы с идентичными атомами. Если система состоит из атомов, связанных динамическими связями, то в смеси будут преобладать изомеры с максимальной потенциальной энергией. Т. е. электроны в данном изомере находятся ближе всего к ядру. В таком случае кольцо связывающих электронов движется между энергетическими барьерами, ограничивающими это движение с обеих сторон.

Краткий исторический обзор. Согласно теории Льюиса, некоторые соединения могут быть представлены не одной, а несколькими структурными формулами, что, согласно Пиментелу и Спратли (Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973), создает значительные сложности. В главе «Слишком много структур. Ситуацию спасает резонанс» Пиментел и Спратли пишут: «Существует довольно много широко распространенных соединений, структура которых согласуется не с одной, а с несколькими приемлемыми конфигурациями инертных газов. *В каждом таком случае любая структура означает, что могли бы образоваться неэквивалентные связи, но почему-то они никогда не образуются.*

Давайте рассмотрим, например, диоксид серы SO_2 . Можно представить два таких расположения электронов, в которых каждый атом будет иметь конфигурацию соответствующего инертного газа. В каждой структуре будет одна одинарная и одна двойная связь, одна связь длинная, а другая – короткая. Однако известно, что в диоксиде серы длины обеих связей сера–кислород в точности равны. Разрешить такое противоречие химикам было нетрудно. Наличие двух структур несколько запутало дело, ибо никто не мог решить, какой из них отдать предпочтение. С точки зрения энергии обе структуры должны быть эквивалентными для электронов. Решение очевидно: поскольку

электроны чрезвычайно подвижны, одновременно осуществляются обе эквивалентные структуры. Химики ввели новый термин «резонанс»; он означает, что электроны движутся вперед и назад между структурами. Теперь обе связи сера–кислород приобретают некоторый общий усредненный характер благодаря стремительному движению электронов между двумя возможными конфигурациями. Реальная молекула не будет похожа ни на одну из *резонансных структур*; скорее, она будет напоминать их суперпозицию. Вместо одной одинарной и одной двойной связи в молекуле окажутся две связи с порядком $1\frac{1}{2}$.

В свете идей квантовой механики отдельные структуры не учитывают движение электронов по всей молекуле, т. е. не учитывают молекулярных орбиталей. Для того чтобы компенсировать этот недостаток, приходится вводить суперпозицию двух (и большего числа) структур.

На самом деле, при рассмотрении характера связей в каждой из молекул с помощью метода молекулярных орбиталей необходимо вводить π -МО (молекулярные орбитали), которые распространяются на всю молекулу. Влияние π -орбитали на прочность связей сказывается одинаково на всех связях, что соответствует результатам эксперимента.» **Квантовая механика утверждает, что отдельные резонансные структуры в действительности не существуют. Предположение о том, что электроны движутся между двумя конфигурациями электронов, является простой выдумкой.**

Интересно, что с момента определения нами на основании экспериментальных данных (1982) природы химической связи было опубликовано более 20 докладов и 3 монографии. Соответственно, в 80-е годы были опубликованы статьи, посвященные физической природе явлений, описанных правилами резонанса и экспериментальными данными. Несмотря на все это, точка зрения, что электроны перемещаются между двумя конфигурациями электронов, осталась неизменной.

Обсуждение современной теории резонанса затрагивает чисто формальные стороны проблемы. Например, в работе, опубликованной в 2006 г. (J. Chem. Educ. 2006. V. 83, № 2. P. 223), предлагается заменить слова «резонанс», «резонансная энергия» и «резонансный гибрид» на термины «делокализация», «энергия делокализации» и «гибридная структура» соответственно. В целом, мы поддерживаем научные высказывания: новое – это хорошо забытое

старое; правильная теория – дитя времени, а не авторитета. Мы вернулись к хорошо забытой изомеризации. Причиной для этого послужили новые экспериментальные данные. Кроме того, следует отметить, что более раннее объяснение химиками выравнивания химических связей распространилось на равновесную изомеризацию соединений, содержащих одинарные и двойные связи.

Переосмысливая новую информацию, полученную в последние годы, мы применили этот механизм во всех случаях, когда центральный атом соединен различными типами связей (ван-дер-ваальсовой, донорно-акцепторной и т. д.) с идентичными или близкими друг другу по первой энергии ионизации (ПЭИ) атомами. Наш самый близкий предшественник в этом – Л. Паулинг. Еще до него было выдвинуто предположение о том, что резонанс возникает, если в соединении были одинарные и двойные связи. Паулинг также предположил наличие резонанса между ковалентными и ионными связями в металлах. Вместо непонятного с физической точки зрения слова «резонанс» Паулинг предложил следующее мнемоническое правило: если в рамках правил Льюиса можно привести более одной структурной формулы, соединение будет более стабильным в соответствии с расчетами квантовой химии. Дополнительно полученная энергия была названа «энергией резонанса». До Паулинга все структуры, описываемые правилами резонанса, содержали одинарные и двойные связи. Паулинг расширил сферу применения данного правила, используя связи в металлах.

Нашим достижением было выявление физического смысла этого явления и расширение количества типов связей, в которых данное явление наблюдается (выражаясь точнее, расширение группы связей, в которых данное явление наблюдается, посредством включения в оценку, наряду с простыми и ковалентными связями, донорно-акцепторных, ван-дер-ваальсовых, одно- и двухэлектронных связей).

Объяснение физического смысла правил резонанса стало возможным после обнаружения реакции изомеризации в молекулах, аналогичных бензолу, и исследования кинетики данной реакции. Эти экспериментальные данные были получены во второй половине XX века, и до нас их никто не обобщал. В то время в теоретической химии господствовала парадигма, которая гласила, что теоретическая химия – это квантовая химия, следовательно, все химические явления должны объясняться в ее рамках.

Исследования кинетики электронно-ядерной изомеризации позволили определить, что скорость движения электрона от одного минимума к другому зависит от типа связи, расстояния между минимумами, значения энергетического барьера, разделяющего минимумы, и количества электронов в движущемся электронном кольце.

В процессе разработки G-теории было выяснено, что электроны, соединяющие ядра, вращаются по орбите, перпендикулярной оси, соединяющей ядра. Обобщение экспериментальных данных позволило прийти к заключению о том, что кольцо, создаваемое связывающими электронами, легко движется (т. е. с энергетическими затратами не более 10 кДж/моль) вдоль линии химической связи со скоростью, описываемой следующим уравнением:

$$v = 10^{17} e^{-2R/L},$$

где R – расстояние в Å (расстояние между минимумами энергии системы в описываемом случае равно 1 Å), а L – коэффициент, зависящий от типа химической связи, соединяющей атомы ($L = 6.5$ для сопряженных систем и $L = 0.7$ для несопряженных систем).

В соответствии с данным уравнением скорость электронного переноса для сопряженных систем оценена как 10^{17} Å/с, а для несопряженных систем – 10^{16} Å/с.

Согласно экспериментальным данным, скорость электронного переноса в кольце, содержащем один электрон, выше, чем у двухэлектронного кольца.

В ходе определения физической природы ковалентной связи мы пришли к выводу, что химическая связь образуется в результате электростатического взаимодействия. Была предложена модель, описываемая тремя алгебраическими уравнениями с тремя неизвестными. Решение этой системы уравнений позволило определить зависимость энергии связи от первой энергии ионизации (ПЭИ) связываемых атомов.

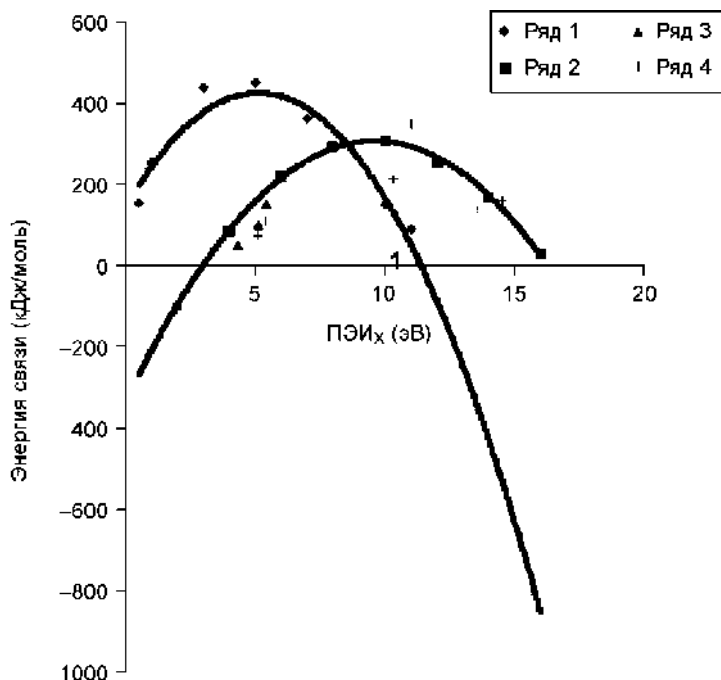


Рис. 1. Энергия связи молекулы вида X–X:

1 – расчетная и 3 – экспериментальная одноэлектронная связь; 2 – расчетная и 4 – экспериментальная двухэлектронная связь

Расчеты показали (см. рис. 1), что зависимость энергии связи от ПЭИ как для одноэлектронной, так и для двухэлектронной связи параболическая. Максимум энергии связи приходится на 5 и 10 эВ для одноэлектронной и двухэлектронной связей соответственно. Двухэлектронная связь не образуется, если ПЭИ атомов связи менее 3 эВ или более 16 эВ. Одноэлектронная связь не образуется, если ПЭИ атомов связи менее 1 эВ или более 11 эВ. Одно- и двухэлектронная энергия равны, если ПЭИ атомов связи составляет 7 эВ. Как показали экспериментальные данные, энергия одноэлектронной связи в двухатомной молекуле выше, чем энергия связи тех же атомов (I группа), образованных двумя электронами, что подтверждает корректность модели.

Неметаллические простые вещества (состоящие из одинаковых атомов), согласно К. Сайто и др. (Химия и периодическая таблица. М.:

Мир, 1982. С. 87), «построены из молекул, в которых атомы группируются либо по 2, либо по 4–8 в одной молекуле и имеют те же валентности, что и в газообразном состоянии, направленные в пространстве строго определенным образом.

В твердом виде многие из этих веществ представляют собой молекулярные кристаллы, в которых молекулы вытянутой, сферической и других форм образуют структуру с довольно рыхлой упаковкой. Типичным представителем простых веществ, способных создавать гигантские молекулы, является углерод. Длина связи С–С и валентный угол углерода в алмазе тот же, что и в алифатическом углеводороде.

Отличительной особенностью металлов являются следующие присущие только им свойства: электропроводность, теплопроводность, специфический блеск, ковкость и тягучесть, а для их структуры характерна изотропность, т. е. отсутствие особых свойств вдоль избранных направлений». В той же книге на странице 118: «многие металлы в зависимости от температуры имеют различное строение, и величина выделяющейся поглощаемой энергии (теплота перехода), если ограничиться взаимными переходами между структурами типа А1, А2 и А3 (каждый атом в структурах А1 и А3 окружен 12 атомами, а в структуре А2 – 8 атомами), не превышает 1 кДж/моль. По сравнению с теплотой плавления, составляющей 10^{-40} кДж/ моль, эта величина чрезвычайно мала, и, таким образом, энергетическое состояние различных кристаллических структур отличается очень мало».

Как в свете приведенных выше данных ответить на следующие вопросы:

Почему металлы проводят электрический ток?

Почему неметаллы являются изоляторами?

Почему свойства металлов так сильно отличаются от свойств неметаллов?

Давайте сравним на молекулярном уровне свойства металлов первой группы со свойствами неметалла – алмаза.

В кристаллическом литии каждый атом связан с 8 или 12 другими атомами лития (кристаллический литий состоит из 3 структур А1, А2, А3). У каждого атома лития есть только один валентный электрон. Для образования 8 двухэлектронных связей требуется 16 электронов. В таком случае после образования 8 двухэлектронных ковалентных связей внешняя оболочка всех атомов лития будет содержать 16

электронов, так как оба электрона, образующих ковалентную связь, включены во внешний слой обоих атомов. В то же время максимально возможное количество электронов, которые могут находиться во внешнем слое лития, равно 8. Т.е. образование 8 двухэлектронных ковалентных связей исключено. Согласно эксперименту и расчетам (рис. 1), атомы первой группы могут создавать одноэлектронные ковалентные связи. При образовании одноэлектронной ковалентной связи, а также двухэлектронной связи связывающий электрон принадлежит внешним оболочкам обоих атомов. Это означает, что структуры А1 и А3, обнаруженные в процессе проведения структурных анализов лития в твердом состоянии, не могут быть образованы только при помощи одноэлектронных связей, так как в этом случае атом лития должен содержать 12 электронов во внешнем слое. Единственная возможность образовать 12 связей для лития, как и в случае с иодом (I_3), заключается в создании ван-дер-ваальсовых связей наряду с ковалентными (одно- и двухэлектронными). В этом случае атом лития будет соединен с другими атомами при помощи различных связей – ковалентных (одно- и двухэлектронными) и ван-дер-ваальсовых и, согласно экспериментальным данным и теории химической связи, будет иметь место выравнивание связей по длине и энергии, так как соединяющие электроны (орбиты, по которым вращаются связывающие электроны) перемещаются от одной связи к другой, т.е. связи становятся динамическими. Движение плоскости вращения электронов происходит вдоль связей со скоростью порядка 10^6 м/с, которая близка к скорости теплового движения при комнатной температуре – 10^5 м/с.

Каждый атом в металле соединен, по крайней мере, с 8 атомами, равномерно разделяющими пространство на 8 секторов. Поэтому поведение связывающих электронов нельзя отличить от их поведения в электронном газе, где электроны обладают тремя степенями свободы. Связывающие ядра электроны в металлах ведут себя как свободные электроны. Это позволяет осуществить координацию приведенных выше экспериментальных данных, полученных в результате исследований фотоэффекта, эмиссии электронов и атомизации металлов, с данными по электрическому току при напряжении менее 10^{-7} эВ. Скорость движения электрона по орбите равна 10^5 м/с, что в 10^8 раз выше средней скорости движения электрона в электрическом поле (даже при большой плотности тока $v \approx 10^{-3}$ м/с; Савельев И.

В. Курс общей физики. 1998. Т. 2. С. 272). Кинетическая энергия электрона пропорциональна квадрату скорости его движения. Следовательно, кинетическая энергия, дополнительно сообщаемая электрону, составляет 10^{-14} % тепловой энергии, которой обладают электроны при комнатной температуре, и измеряется величинами порядка 10^{-13} эВ. Т. е. на повышение кинетической энергии электронов энергия практически не расходуется. С приложением напряжения к металлу электроны начинают двигаться вдоль связей. При движении электронов вдоль связей энергия системы меняется незначительно: когда электрон удаляется от одного атома на определенное расстояние, он приближается к другому атому на то же самое расстояние. Так как скорость движения электрона на два порядка выше, чем скорость движения ядра, а также в связи с тем что энергия системы полностью определяется расстоянием между электронами и ядрами, энергия системы не должна значительно меняться во время движения связывающих электронов.

Кроме того, энергия, выделяемая при приложении электростатического поля, практически не должна затрачиваться на его компенсацию (его рост) и на преодоление связывающими электронами минимума потенциальной энергии. Независимое (в данном случае полуколичественное) экспериментальное подтверждение основного отличия металлической связи от ковалентной и ван-дер-ваальсовой заключается в сравнении экспериментальных данных по длине этих связей (*Пиментел Г., Спратли Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир. 1973. С. 248).

Отношение длин ван-дер-ваальсовой и ковалентной связей для элементов первого периода колеблется в пределах 1.7–2.2. Согласно Пиментелу и Спратли, отношение длин динамических связей в соединениях типа I_3 и ковалентных связей в соединениях типа I_2 равно 1:1.

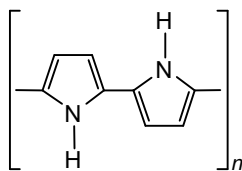
Согласно экспериментальным данным К. Сайто (Химия и периодическая таблица. М.: Мир. С. 110), обработанным нами, отношение между длинами связей в металлах в твердом состоянии и в двухатомных молекулах, состоящих из идентичных атомов, колеблется в пределах 1.03–1.2. Например, это отношение для ряда металлов Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Al, Cu, Ag, Au соответственно равно 1.14, 1.2, 1.16, 1.14, 1.03, 1.13, 1.2, 1.08, 1.07, 1.07. Т. е. отношение между длинами связей в металлах в твердом состоянии и в двухатомных молекулах, состоящих из

идентичных атомов, на практике численно совпадает с отношением 1:1 динамических связей в соединениях типа I_3^- . Оно резко (можно даже сказать, качественно) отличается от отношения ван-дер-ваальсовой и ковалентной связей для молекул из этих элементов и колеблется в пределах 1.7–2.2. Для сравнения: отношение длин связей в *неметаллах* в твердом состоянии и в двухатомных молекулах, состоящих из идентичных атомов, колеблется в пределах 0.7–1.0. Например, отношение в неметаллах N, O, C (алмаз) равно соответственно 0.74, 0.8 и 1.0.

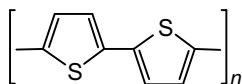
Непосредственным экспериментальным подтверждением роли динамической связи в электропроводности является сравнение парафина (он не содержит динамических связей), электрическая проводимость которого равна 10^{-16} См/м, и полиэтилена (полиацетилена $-(CH)_x-CH=CH-CH=CH-CH=$), в котором присутствуют динамические связи, а проводимость равна 10^{-12} См/м. В то же время проводимость легированного иодом полиэтилена (см. табл. 1), где количество динамических связей больше из-за наличия I_3^- , равна 10^{-3} См/м.

Из снимка, опубликованного в The New Chemistry (Ed. N. Hall. Cambridge University Press, 2000. P. 85), видно, что пленка полиэтилена, легированная иодом, обладает металлическим блеском, а нелегированная пленка – не обладает. Более выраженный металлический блеск пленки, в которой большее количество динамических связей, чем пленки с меньшим количеством металлических связей, позволяет предполагать, что динамические связи (их тип и количество) являются основной причиной металлического блеска, присущего металлам.

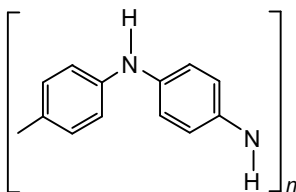
Последующие исследования Л. Е. Смарта и Е. А. Мюра (Solid State Chemistry/Lesley E. Smart, Elaine A. Moore. Taylor & Francis Group, 2005. P. 245) органических полимеров с сопряженными связями, легированных и нелегированных галогенами, показали, что результаты, полученные в процессе изучения полиэтилена, типичны для всех исследуемых полимеров с сопряженными связями, в частности для полипиррола.



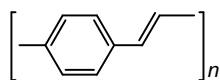
Полипиррол



Поли tioфен



Полианилин

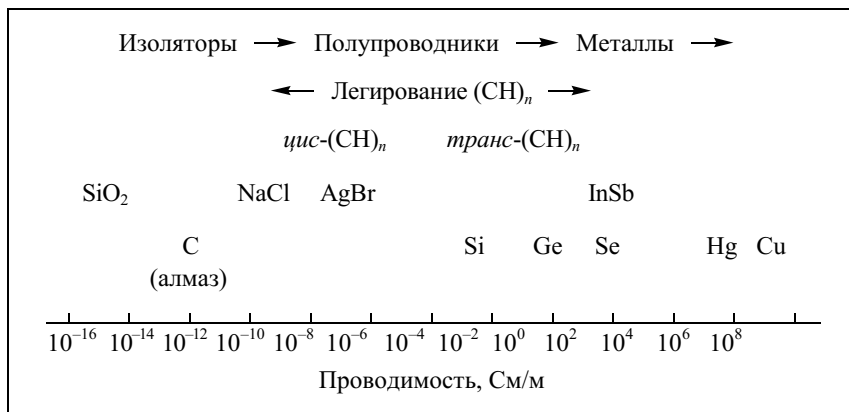


Полифенилвинилен

Экспериментальные данные, полученные Л. Е. Смартон и Е. А. Муром, были обобщены в виде табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Углеродная электроника. Сравнение проводимости изоляторов



Это служит надежным подтверждением корректности объяснения того, что металлы в твердом состоянии являются проводниками, а

неметаллы – изоляторами. Связи в металлах в твердом состоянии динамические, а в неметаллах в твердом состоянии – статические. Различия в типе связей в металлах и неметаллах в твердом состоянии объясняют наряду с электропроводностью все остальные различия в химических и физических свойствах металлов и неметаллов. В частности, они объясняют:

изменение валентности металлов при переходе от газообразного состояния к твердому;

возникновение электрического тока в металлах при напряжении на два порядка ниже, чем напряжения в случае неметаллов.

Все общие утверждения теории о связи в твердых однородных металлах, кроме указанных выше, имеют экспериментальные подтверждения. Например, равенство всех 12 связей в большинстве твердых металлов является непосредственным подтверждением наличия динамических связей в металлах в твердом состоянии. Дополнительным независимым подтверждением служит измеренная длина всех связей, имеющая промежуточное значение между длиной ковалентной и ван-дер-ваальсовой связи. Обычно количество связей в однородных атомарных неметаллах в твердом состоянии равно их количеству в газообразном состоянии, оно не превышает 4 и согласуется с G-теорией химической связи.

До сих пор не существует простого объяснения различий в свойствах и в поведении металлов и неметаллов.

По нашему мнению, все приведенные выше данные подтверждают не только применимость предложенной теории химической связи, но и ее корректность.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

– Что такое электричество? – спросил профессор.

– Я знал, но забыл – ответил студент.

– Какая жалость! – воскликнул профессор, – единственный человек в мире знал, что это такое, и забыл.

Старый анекдот

На протяжении 50 лет профессор Сэр Невилл Мотт был пионером в развитии ключевых понятий, моделей и теорий освещения фундаментальных проблем металлов в сравнении с изоляторами (неметаллами). Эти задачи занимали мысли Сэра Нэвилла до того, как ему исполнилось девяносто лет. «Уважаемый Питер, я много думал о том, что такое металл, и думаю, что на вопрос можно ответить только при $T = 0$ (температура абсолютного нуля). При данном значении металл является проводником, а неметалл нет. Чутье не подведет!» – писал он П. Эдвардсу, своему другу и коллеге (The New Chemistry / Ed. N. Hall. Cambridge University Press, 2000. P. 85).

В рамках физики толкование основных правил электрического тока основывается только на объяснении, почему электроны в твердом веществе ведут себя как свободные электроны. Действительно, только после решения этой проблемы следует искать ответы на другие парадоксальные вопросы, чтобы создать внутренне непротиворечивую теорию.

В физике гипотеза свободных электронов введена для объяснения, почему в проводнике возникает электрический ток при разности потенциалов меньше 10^{-8} эВ. Скорость теплового движения свободных электронов при комнатной температуре 10^5 м/с, а в рамках нашего исследования (при приложении напряжения) равна 10^6 – 10^7 м/с.

Согласно Савельеву (с. 272), средняя скорость сбалансированного (полем) движения электронов равна 10^{-3} м/с. Как мы уже показали, дополнительная энергия, сообщаемая электронам при приложении поля, увеличивает их кинетическую энергию лишь на 10^{-14} %.

При подсчете изменения скорости было выдвинуто предположение, что электрическое поле увеличивает скорость движения электронов. Однако в действительности поле повышает скорость только тех электронов, которые двигаются в направлении поля. Оно уменьшает скорость электронов,двигающихся против направления поля, на ту же величину. Количество электронов, перемещающихся вдоль и против направления поля, одинаково. Если электроны присутствуют в металле в газообразной форме, между ними будет происходить обмен кинетической энергией. И, соответственно, создание поля внутри проводника не должно никоим образом влиять ни на среднюю скорость, ни на энергию электронов внутри проводника.

Свойства проводника, по которому течет ток, резко отличаются от свойств проводника, по которому не идет ток. Вокруг проводящего ток проводника возникает магнитное поле, и он нагревается.

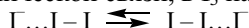
Как можно разрешить эту парадоксальную ситуацию в рамках предложенного нами объяснения свойств металлической связи?

Наша теория электропроводности демонстрирует, что прочно связанные электроны в металлах легко двигаются (практически без энергетических затрат) вдоль металлических связей. Движение электронов определяется направлением поля.

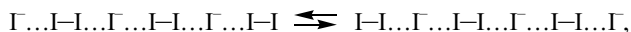
Каждый атом в металле в твердом состоянии может быть соединен динамическими связями.

Ранее, описывая динамические связи, мы отметили, что во всех случаях, когда один (центральный) атом соединен с идентичными атомами посредством различных типов связи, система, состоящая из ядра и электронов, может быть описана более чем одной формулой. Формы связей, определяемые теорией (в соответствии с правилами химической связи), превращаются одна в другую посредством электронного перехода. Если возможные формы различаются только их энергией, равновесие между формами перемещается в направлении формы с более низкой энергией.

Согласно теории химической связи, в I_3 наряду с равновесием



может существовать равновесие между различными формами I_6 и I_9 , и так далее



т. е. возможность образования молекулы полимера благодаря динамическим связям предполагает возможность быстрого движения электронов вдоль полимерной цепи.

Вначале давайте посмотрим, как изменится ситуация, если к I_3 добавить электрон ($I \dots I - I$). Известно, что I_2 обладает положительным сродством к электрону. Когда к молекуле I_2 добавляется электрон, образуется I_2^- , обладающий структурной формулой $I \dots I^-$. Аналогичным образом, если добавить электрон к $I - I \dots I$, можно получить $I \dots I^- \dots I$ и $I \dots I \dots I^-$. Оба эти соединения могут легко присоединить электрон, в результате чего получится одно соединение $I \dots I^- \dots I$.

В свою очередь ожидаемо выделение энергии, обуславливающей легкость присоединения следующего электрона, так как молекула иода

(I₂) имеет положительное сродство к электрону. Несмотря на то, что в данном случае присоединение первого электрона проходит с разрывом ковалентной связи (т.е. с потреблением энергии). Второй электрон присоединяется к I[•] при условии, что этот этап пройдет аналогично всем известным случаям.

Все три атома в молекуле Г...Г...Г[•] имеют 8 электронов на внешней оболочке. Согласно G-теории химической связи, между атомами образуются динамические связи.

Рассмотрим, как меняется ситуация в системе, если присоединить цепь, состоящую из атомов иода, одним концом к аноду, несущему положительный заряд. Другой конец цепи присоединим к катоду, несущему отрицательный заряд. После того как внешняя молекула Г...I-I превратится благодаря электронам, поставляемым катодом, в I-I...Г, обратимая изомеризация прекратится сначала слева (для электронной пары, переносимой в процессе изомеризации) от самого левого аниона к самому правому – Г...I-I $\rightleftharpoons$ I-I...Г. Во всех электронных оболочках трех анионов в молекуле Г...Г...Г[•] нет места того же уровня энергии, которым обладает этот электрон в молекуле Г...I-I, нет даже близкого уровня энергии. В то же время скорость реакции переноса электронной пары от Г...Г...Г[•] к Г...Г...Г существенно не меняется, так как фазой, ограничивающей скорость процесса, в обоих случаях является фаза вытеснения связывающих электронов в молекуле иода I₂ свободной электронной парой аниона иода, не участвующей в образовании связи.

В результате приложения напряжения между катодом и анодом концентрация электронов на катоде выше равновесного уровня, а на аноде ниже равновесного уровня. Уменьшение концентрации электронов на катоде просто снижает скорость движения электронов справа налево в полимерной цепи, образованной динамическими связями. Снижение скорости движения электронов обусловлено уменьшением количества свободных мест для электронов, при этом общая энергия системы не меняется. В то же время сокращение свободных мест для электронов определяется заполнением их электронами, поступившими с катода с момента приложения к системе напряжения и образования электрической цепи. С другой стороны, снижение потока электронов, движущегося *справа налево*, увеличивает

скорость движения электронов *слева направо* относительно проводника, отсоединенного от генератора электрического тока.

Физические эксперименты, поставленные Толманом и Стюартом в 1916 г. и описанные в учебнике И. В. Савельева (Курс общей физики. Т. 2. С. 270), подтверждают, что электроны являются носителями электрического тока. Электрон, соединяющий атомы в молекулах в присутствии близко расположенных ($0.5\text{--}2 \text{ \AA}$) энергетических минимумов, способен передвигаться от одного минимума к другому с высокой скоростью ($>10^5 \text{ м/с}$). Это подтверждается химическими экспериментами, в результате которых было обнаружено это явление и исследована его кинетика.

Стоит подчеркнуть, что все различия между металлами и неметаллами на уровне химической связи согласуются с теорией электрического тока, рассматриваемой в данной статье. Как было продемонстрировано в предыдущей статье, статическая двухэлектронная связь типична для неметаллов в твердом состоянии. Одноэлектронная динамическая связь типична для металлов. Теория электрического тока предполагает перенос валентного электрона от одной связи к другой. Изучение кинетики процесса электронного переноса от одной связи к другой продемонстрировало, что один электрон движется от одной связи к другой гораздо быстрее, чем электронная пара, а также что скорость переноса электронов в соединениях с сопряженной связью (типична для органических проводников) значительно выше, чем в соединениях с простыми ковалентными связями, типичными для диэлектриков. Наиболее важным представляется тот факт, что проводимость веществ, в которых атомы в твердой фазе соединены одноэлектронными динамическими связями, в 10^{20} раз выше, чем проводимость твердых веществ, в которых атомы соединены двухэлектронными статическими связями. Можно изменить число динамических связей в системе. Рост динамических связей происходит при легировании полиэтилена галогеном. В результате увеличения числа динамических связей в полиэтилене его проводимость повышается на 8 порядков (см. табл. 1).

Согласно теории электропроводности, рассматриваемой в данной статье, предпочтительное движение электронов в одном направлении от катода к аноду объясняется степенью заполнения верхних электронных слоев твердого вещества, которое имеет место во время перехода электрона от катода в это твердое вещество до

момента заполнения внешней электронной оболочки. Кроме того, следует иметь в виду изменение типа связи и вследствие этого ожидать влияния изменения типа связи на проводимость легированного вещества во время насыщения электронных слоев атома (проще говоря, это является результатом присоединения электрона к атомам, связанным с твердым веществом при помощи различных или идентичных химических связей). Следует ожидать, что проводимость насыщенных электронами атомов будет расти с повышением сродства атомов к электронам. Кроме того, ожидается, что проводимость снизится с повышением энтальпии связи, разрушаемой во время присоединения электрона к одному из двух атомов, объединенных этой связью.

Согласно теории химической связи, вклад энтальпии в энергию связи молекулы I_2 приблизительно равен половине энергии связи, т. е. 0.72 эВ. Сродство атома иода к электрону равно 3.06 эВ. Соответственно, теплота реакции присоединения электрона к молекуле I_2 , сопровождаемой разрушением ковалентной связи в молекуле I_2 , может быть оценена значением 2.34 эВ ($3.06 - 0.720 = 2.34$). В соответствии с экспериментальными данными сродство молекулы иода к электрону равно 2.55 эВ. Аналогичные подсчеты для молекул хлора и брома дают оценочные значения сродства этих молекул, равные 2.40 и 2.36 эВ, тогда как прямое экспериментальное определение дает значения, равные соответственно 2.38 и 2.55 эВ. Для дополнительной проверки мы оценили энергию сродства к электрону и сравнили с экспериментальными данными для молекул Na_2 и K_2 , используя аналогичный подход. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что экспериментальные (в круглых скобках) значения электронного сродства к этим молекулам ниже, чем значения сродства к молекулам галогенов, и равны соответственно 0.2 (0.43) и 0.23 (0.5) эВ.

В рассмотренной выше схеме динамическая связь между двумя крайними (левыми) атомами иода в молекуле $I-I...I$ рвется, когда внешний атомный слой левого атома иода заполняется полностью. Энтальпия этой связи оценена в соответствии с теорией связи величиной порядка 0.4–0.7 эВ. Электронное сродство атома иода равно 3.06 эВ, т. е. сродство хорошо проводящих металлов к электрону находится в пределах 0.5–1.3 эВ. Реакция электронной изомеризации протекает с нулевым тепловым эффектом. Все это

предполагает незначительные затраты энергии для создания электрического тока в веществе, состоящем из молекул I_3 .

Вопреки ранее рассмотренным примерам, вычисление энергии электронного сродства для связей C–C и C–H дало отрицательные значения энергии сродства этих электронов, соответственно равные – 1.85 и –2.0 эВ.

Дополнительным независимым подтверждением отрицательного значения сродства этих молекул к электрону является отсутствие литературных данных относительно сродства насыщенных углеводородов к электрону.

Зависимость между углеводородами и галогенами, ожидаемая на основании предложенных механизмов, наблюдается на практике. Проводимость веществ увеличивается с ростом электронного сродства в атомах, соединенных ковалентными двухэлектронными связями, и падает с увеличением энергии связи между атомами.

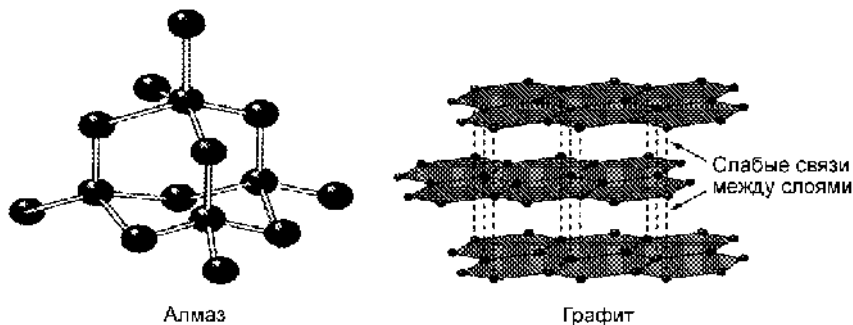
Подводя итоги, можно сказать, что (в то время как тип связи между атомами в твердом веществе идентичен) следует ожидать более высокой проводимости в случае более высокого электронного сродства у двухатомных молекул в газообразном состоянии.

Сравнение проводимости металлов и галогенов показывает, что в этом случае вещества с более высоким электронным сродством к электрону (галогены) обладают более низкой электропроводностью.

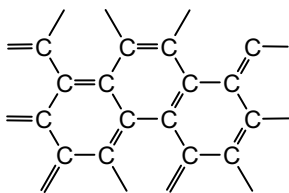
Более высокая, по сравнению с галогенами, проводимость металлов, атомы которых соединены одинарными электронными связями, соответствует более высоким показателям обратимой одноэлектронной изомеризации. Это позволяет нам предполагать, что уменьшение количества связываемых электронов повышает электропроводность больше, чем ее падение, связанное с уменьшением сродства молекул к электронам.

Оценка влияния стабильности двухэлектронной связи на электропроводность твердых веществ (атомы которых соединены двухэлектронными ковалентными связями) позволяет понять, почему электропроводность графита резко превосходит электропроводность алмаза. Оба вещества состоят из идентичных атомов. Атом графита и атом алмаза обладают положительным электронным сродством. Все связи и валентные углы в алмазе такие же, как и в парафинах, их

значения соответственно равны $1.54 \text{ \AA}$ и 109° . В отличие от алмаза, длины связей в графите разные:



Длина слабых связей между слоями графита равна $3.4 \text{ \AA}$, а между атомами в слое – $1.42 \text{ \AA}$. Эта величина имеет промежуточное значение между длиной одинарной ковалентной связи $\text{C}-\text{C}$ ($1.54 \text{ \AA}$) и длиной двойной связи $\text{C}=\text{C}$ ($1.33 \text{ \AA}$). Длина связи между слоями графита близка к длине ван-дер-ваальсовой связи в инертных газах. Длина ван-дер-ваальсовых связей для аргона составляет $3.18 \text{ \AA}$, а для неона – $3.82 \text{ \AA}$. Л. Паулинг (The Nature of the Chemical Bond, 1959. Р. 235) предположил, что атомы углерода в слоях графита соединены при помощи одинарных и двойных связей, а между слоями – при помощи ван-дер-ваальсовых связей.



Длина центральной связи в бутадиене, равная $1.46 \text{ \AA}$, является независимым подтверждением этого предположения.

Согласно Г-теории химической связи, в этом случае связь становится динамической.

Экспериментальные данные, полученные в ходе изучения электропроводности графита, еще раз подтверждают правильность структурной формулы графита, предложенной Л. Паулингом. В

процессе исследований было установлено, что электропроводность графита, состоящего из тех же атомов, что и алмаз, приблизительно на 10 порядков выше, чем электропроводность алмаза. Кроме того, было выявлено, что при прохождении электрического тока графит обнаруживает поразительную анизотропию: удельное сопротивление вдоль слоев составляет от $4 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ Ом · см, а в направлении, перпендикулярном слоям, — в пределах от $1 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ Ом · см (Сайто К. Химия и периодическая таблица. М.: Мир, 1982. С. 104). Как считают, это объясняется тем, что атомы углерода образуют между собой в направлении, перпендикулярном слоям, простые ковалентные связи, а вдоль поверхностного слоя — ароматические. Эти данные полностью противоречат теории, согласно которой **вещества, проводящие электрический заряд, содержат свободные электроны**, так как в этом случае не может быть никакой анизотропии.

В соответствии с теорией электрического тока, описанной в данной работе, процесс возникновения электрического тока в графите должен начинаться с присоединения электрона к двойной связи. Дальнейшее движение электрона (его переход к другому атому углерода с эквивалентным энергетическим уровнем) может происходить в двух направлениях в соответствии со структурой графита. В графите электрон может двигаться вдоль сопряженных связей (в плоскости кольца) или перпендикулярно плоскости кольца (перенос из одного кольца в параллельное ему другое кольцо). Расстояние между этими кольцами составляет 3.4 Å. Наличие двух маршрутов объяснило анизотропию электропроводности графита, а также ее отсутствие в алмазе.

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В МЕТАЛЛАХ И НЕМЕТАЛЛАХ

Ю. В. Ганкин, В. Ю. Ганкин, А. Л. Санин

Институт теоретической химии (ИТХ),
Шрусбери, Массачусетс 01545

Ранее мы разработали феноменологический (не квантово-химический) подход (www.ITChem.com), объясняющий различия между связями в металлах в твердом состоянии и неметаллах. Было

продемонстрировано, что атомы в неметаллах в твердом состоянии соединены посредством статических ковалентных двухэлектронных связей, тогда как атомы металлов в твердом агрегатном состоянии объединены динамическими одноэлектронными связями. Кроме того, мы представили количественные модели, демонстрирующие, как различие в связях определяет отличие свойств (первичная термо- и электропроводность) металлов и неметаллов, а также математическую модель, описывающую ковалентную связь. Основываясь на этих сведениях, в данной статье мы представляем полуколичественную модель электропроводности, описывающую зависимость электропроводности от характеристик связи (энергии ионизации).

Изменение полной (общей) энергии E_{net} системы с кольцом электронов,двигающихся по орбите в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей ядра, было подсчитано в процессе решения системы из трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными (см. разд. 6.4). Расчеты были произведены для следующих вариантов: одноэлектронная связь, двухэлектронная связь, в зависимости от того, сколько электронов — один или два — вращаются в кольце, двигающемся вдоль связей. В обоих вариантах было просчитано два предельных случая: 1) ядра двигаются со скоростью, близкой к скорости электронного кольца; и 2) ядра не двигаются совсем, когда электроны находятся в процессе перехода. Эти системы называются системами со свободными и замороженными ядрами. Понятия «свободных» и «замороженных» молекул продемонстрированы на сайте http://itchem.ru/dinamicheskaya_model_odnoelektronno. Кроме этих предельных случаев были просчитаны промежуточные варианты, т. е. системы с различной степенью «замороженности» ядер.

Суть принятых обозначений для молекул с идентичными атомами (гомоатомных молекул) иллюстрирует рис. 1, а результаты вычислений указаны на рис. 2–9.

В результате этих вычислений было обнаружено, что энергия системы возрастает, когда кольцо, в котором вращаются связывающие электроны (один или два), движется вправо или влево от равновесного состояния. Следовательно, для движения кольца вдоль связи в систему необходимо добавить энергию. Необходимое количество энергии

зависит от того, сколько электронов – один или два – вращается в кольце, а также от

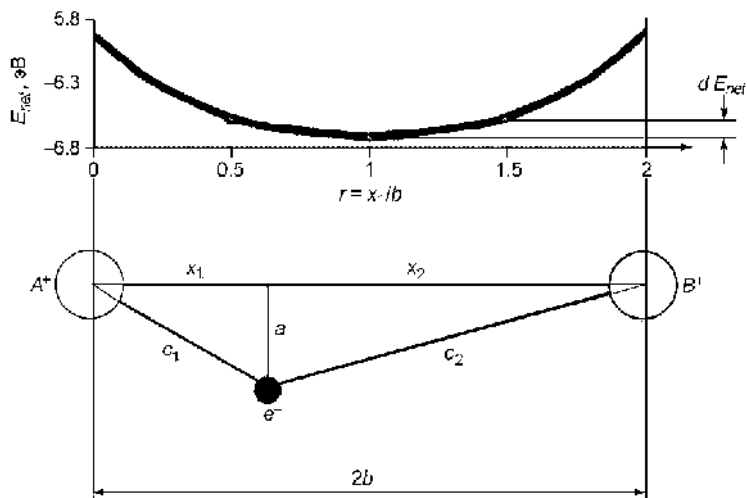


Рис. 1. Геометрия и энергия молекулы

Полная энергия системы E_{net} равна:

$$E_{net} = PE + KE;$$

$$PE = k_e e^2 [N_1 N_2 / (2b) - N_1 / c_1 - N_2 / c_2];$$

$$KE = k_e e^2 a^2 (N_1 / c_1^3 - N_2 / c_2^3) / 2,$$

где N_1 и N_2 – заряды ядер; dE_{net} – изменение величина E_{net} по сравнению с ее минимальным значением при смещении электронного кольца и положения равновесия

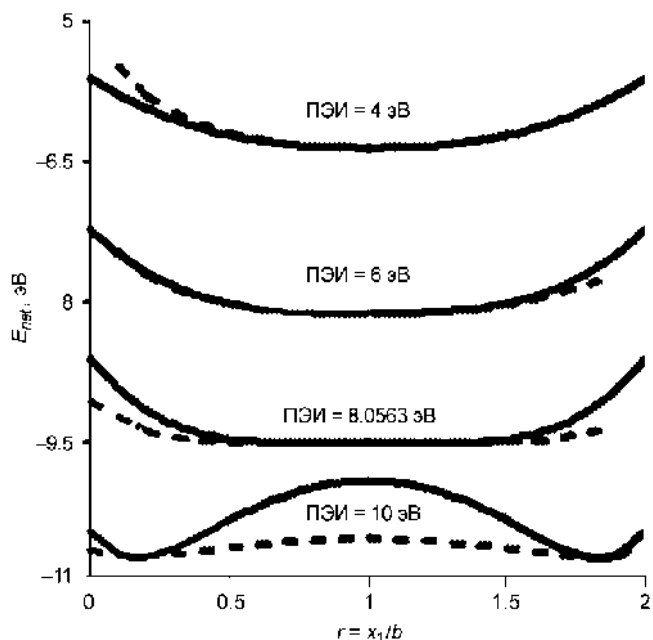


Рис. 2. Зависимость энергии E_{net} молекулы с одноэлектронной связью от положения электрона для свободных (---) и замороженных (—) ядер для $\text{ПЭИ} = 4\div 10$ эВ

потенциала ионизации атомов в рассматриваемой системе (рис. 2 и 3). Например, в случае с одноэлектронной связью системе нужно сообщить дополнительные 0.003 эВ для 25 % смещения кольца электронов, соединяющих атомы, потенциал ионизации (первая энергия ионизации – ПЭИ) которых составляет 8 эВ. В случае, когда потенциал ионизации атома равен 4 эВ, необходимые затраты энергии составляют 0.03 эВ (рис. 4). В случае с двухэлектронной связью затраты энергии, необходимые для смещения двухэлектронного кольца на 25 %, равны 0.12, 0.18, 0.21 и 0.21 эВ при потенциале ионизации атома, равном соответственно 6, 10, 14 и 18 эВ (рис. 5). Следовательно, сопротивление движению двухэлектронного кольца вдоль связи в 40–70 раз выше, чем сопротивление движению одноэлектронного кольца.

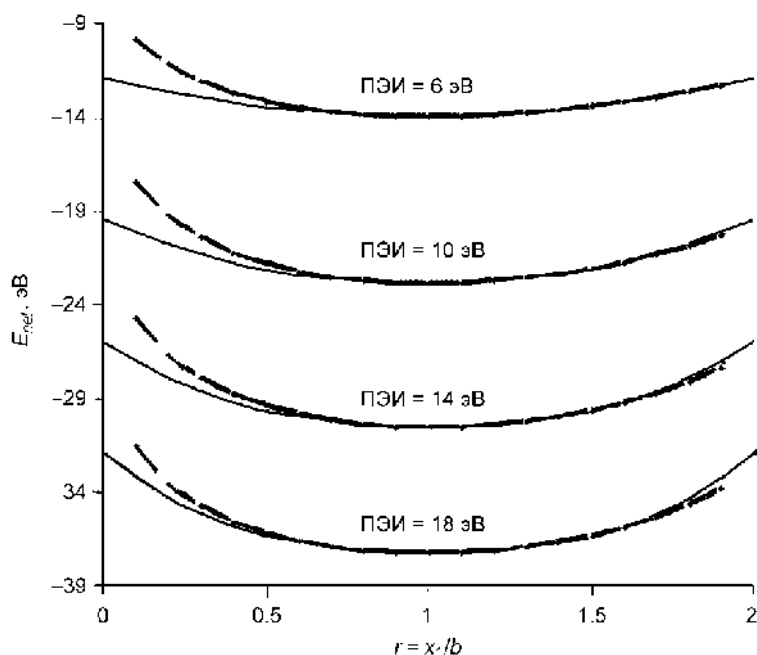


Рис. 3. Зависимость энергии E_{net} молекулы с двухэлектронной связью от положения электрона для свободных (---) и замороженных (—) ядер для ПЭИ = 6÷18 эВ

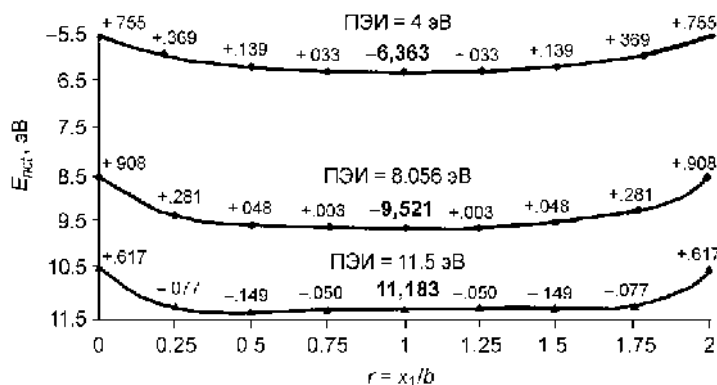


Рис. 4. Зависимость энергии E_{net} молекулы с одноэлектронной связью от положения электрона для замороженных ядер для ПЭИ = 4, 8.056 и 11.5 эВ

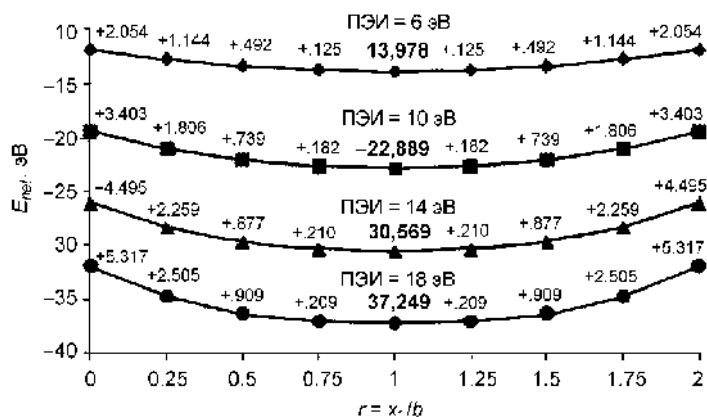


Рис. 5. Зависимость энергии E_{net} молекулы с двухэлектронной связью от положения электрона для замороженных ядер для ПЗИ = 6+18 эВ

Обобщенные зависимости изменения энергии системы от ПЗИ для гомоатомных молекул приведены на рис. 6.

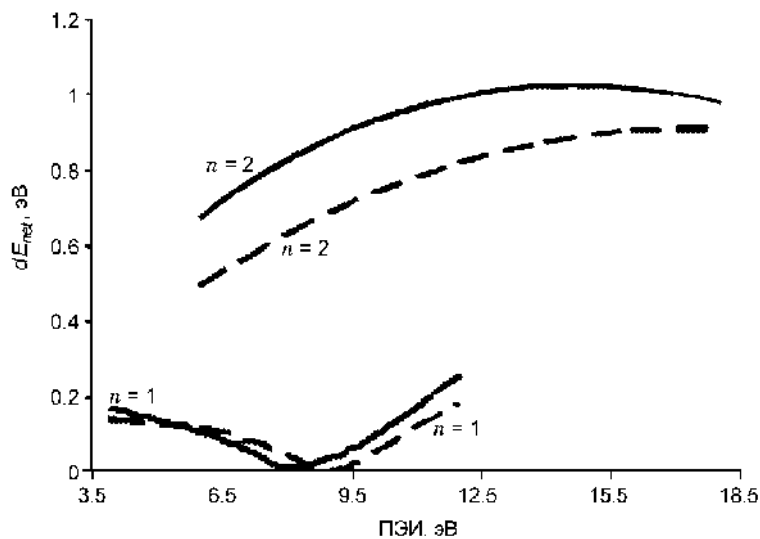


Рис. 6. Обобщенные графики изменения энергии dE_{net} в зависимости от ПЗИ для молекул со свободными (---) и замороженными (—) ядрами, одним ($n = 1$) и двумя ($n = 2$) связывающими электронами

Более низкое сопротивление движению одноэлектронного кольца вдоль связи по сравнению с двухэлектронной связью качественно объясняет более высокие показатели одноэлектронной изомеризации и более высокую электропроводность металлов по сравнению с легированными неметаллами. Проводимость легированных неметаллов колеблется в пределах 10^5 – 10^6 ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), металлов – 10^6 – 10^8 . Таким образом, расчетное значение в 40–70 раз отличается от экспериментально определенного. С этой точки зрения расчет можно рассматривать только как качественную оценку точности модели, выбранной для вычислений. Он полукачественно подтверждает корректность предложенного объяснения природы электрического тока.

Как было продемонстрировано ранее, в расчетах для металлов с атомами, соединенными одноэлектронной связью, было обнаружено, что проводимость металла (если модель верна) может зависеть от потенциалов ионизации его атомов. Оценка результатов расчетов продемонстрировала зависимость коэффициента сопротивления металла от потенциала ионизации атома, выраженную кривой, имеющей минимум, т. е. носящей парадоксальный характер. На самом деле, трудно ожидать, что рост потенциала ионизации с 4 до 8 эВ приведет к десятикратному росту электропроводности металла, а дальнейший рост потенциала ионизации до 11 эВ послужит причиной двукратного снижения электропроводности. Однако, как показано на рис. 7 и 8, сравнение расчетной и экспериментальной зависимостей с зависимостью проводимости металла от потенциала ионизации атома продемонстрировало не только качественное, но и количественное соответствие. Зависимость, полученная на основе экспериментальных данных, также выражена кривой с минимумом. Более того, этот минимум, при проведении расчета в соответствии с моделью, соответствует потенциалу ионизации 9 эВ для атомов с замороженным ядром и на уровне 8 эВ для атомов со свободным ядром. Минимум кривой, полученный в результате оценки экспериментальных данных для элементов первой группы (Li, Na, K,

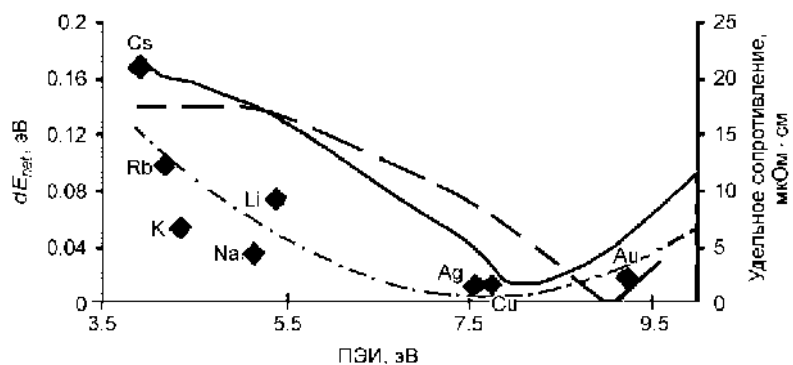


Рис. 7. Зависимость изменения энергии dE_{net} молекулы с одноэлектронной связью и удельного сопротивления металлов 1-й группы от ПЭИ:

--- для замороженных ядер; — свободных ядер и -.- аппроксимация экспериментальных точек уравнением в виде полинома по методу наименьших квадратов; $y = 1.0341x^2 - 15.879x + 61.779$; $R^2 = 0.7461$

Rb, Cs), а также серебра (Ag), меди (Cu) и золота (Au), расположен на уровне 7.5 эВ. Он находится вблизи 8 эВ для ванадия (V), хрома (Cr), ниобия (Nb), молибдена (Mo), родия (Rh) и платины (Pt).

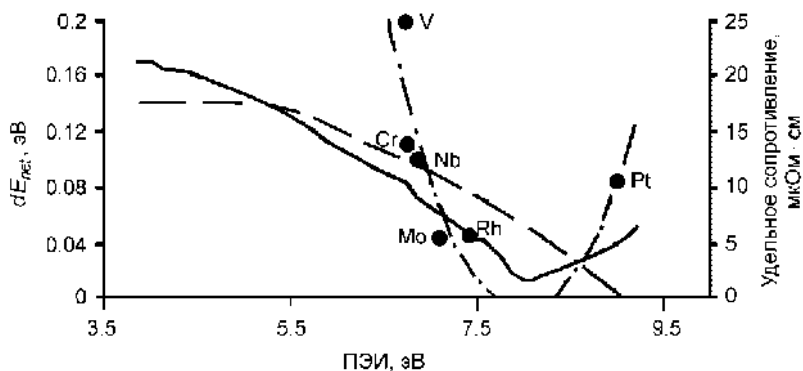


Рис. 8. Зависимость изменения энергии dE_{net} молекулы с одноэлектронной связью и удельного сопротивления металлов 5-7-й групп от ПЭИ:

--- для замороженных ядер; — свободных ядер и -.- аппроксимация экспериментальных точек; $y = 12.165x^2 - 194.86x + 779.17$; $R^2 = 0.7093$

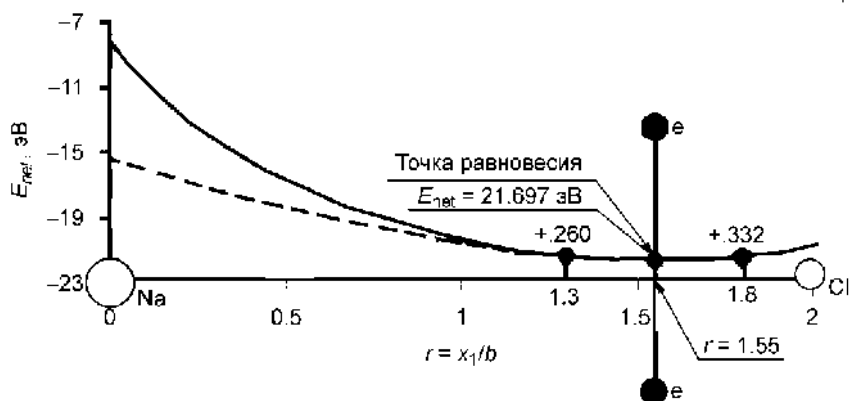


Рис. 9. Изменение энергии E_{net} молекулы NaCl с двухэлектронной связью в зависимости от положения связывающих электронов для свободных (—) и замороженных (---) ядер

Описанные выше зависимости, рассчитанные для гомоатомных молекул, применимы к молекулам, состоящим из двух различных атомов. Например, в случае с NaCl изменение E_{net} при движении двухэлектронного кольца вдоль связи (см. рис. 9) аналогично ее изменению для гомоатомных неметаллов (ср. с рис. 8) и соответствует известным данным по проводимости NaCl.

Отчет о полученных результатах был представлен на 232-м Национальном съезде Американского химического общества, Сан-Франциско, Калифорния, 10–14 сентября 2006.

Условие сверхпроводимости

Выяснение природы металлической связи и физической природы электропроводности позволило продвинуться в объяснении такого явления как сверхпроводимость.

В настоящее время (2010 г.), согласно Википедии, для объяснения явления сверхпроводимости используются две теории: магнитно-вихревая и квантово-механическая.

**Первооткрыватель сверхпроводимости
Камерлин-Оннес (1911)**
www.superconductors.org



Магнитно-вихревая теория

**Родоначальники ВТСП.
Лауреаты Нобелевской премии
Алекс Мюллер и Георг Беднорц**
www.superconductors.org



Когда сверхпроводник попадает в магнитное поле, это поле проникает в него в виде тонких потоков, называемых вихрями. Вокруг каждого такого вихря возникают электрические токи. Эти вихри тиражируют себя и рассеиваются, когда температура материала возрастает. Поскольку вихри имеют тенденцию прикрепляться к длинным тонким отверстиям в материале, называемым призматическими дефектами, исследователи предположили, что вихри будут вести себя иначе при наличии таких дефектов. И они выяснили: когда вихрей больше, чем отверстий, вихри начинают рассеиваться в два этапа вместо одного, так как температура повышается.

Если удастся задержать процесс рассеивания вихревых потоков, то будет возможно добиться эффекта сверхпроводимости при более высоких температурах.

Квантово-механическая теория



Авторы наиболее популярной модели сверхпроводимости (БКШ) – Джон Бардин, Леон Куппер, Джон Шриффер (1957)

www.superconductors.org

Квантово-механическая теория сверхпроводимости (теория БКШ) рассматривает это явление как сверхтекучесть бозе-эйнштейновского конденсата куперовских пар электронов в металле с присущим сверхтекучести отсутствием трения. Электроны проводимости движутся в сверхпроводнике беспрепятственно – без «трения» о неоднородности кристаллической решетки. Основная особенность сверхпроводников заключается в том, что в них возникает взаимное притяжение электронов с образованием электронных пар (так называемые куперовские пары). Причиной этого притяжения является дополнительное к кулоновскому отталкиванию взаимодействие между электронами, осуществляемое под воздействием кристаллической решетки и приводящее к притяжению электронов.

В квантовой теории металлов притяжение между электронами (обмен фононами) связывается с возникновением элементарных возбуждений кристаллической решетки. Электрон, движущийся в кристалле и взаимодействующий с другим электроном посредством решетки, переводит ее в возбужденное состояние. При переходе решетки в основное состояние излучается квант энергии звуковой частоты – фонон, который поглощается другим электроном. Притяжение между электронами можно представить как обмен электронами фононами, причем притяжение наиболее эффективно, если импульсы взаимодействующих электронов противоположно направлены.

Возникновение сверхпроводящего состояния вещества связано с возможностью образования в металле связанных пар электронов (куперовских пар). Оценка показывает, что электроны, образующие пару, находятся друг от друга на расстояниях порядка ста периодов кристаллической решетки. Вся электронная система сверхпроводника представляет собой сплоченное образование, простирающееся на громадные по атомным масштабам расстояния.

Если при сколь угодно низких температурах кулоновское отталкивание между электронами преобладает над притяжением, образующим пары, то вещество (металл или сплав) сохраняет обычные свойства. Если же при температуре T_c силы притяжения преобладают над силами отталкивания, то вещество переходит в сверхпроводящее состояние. Более подробно эта позиция представлена в Википедии.

Мы имеем отличное от этого объяснение явления сверхпроводимости, которое представляется нам более понятным, чем приведенные выше.

В статьях «Теория электропроводности» и «Полуколичественное моделирование электропроводности в металлах и неметаллах» было показано, что разница в электропроводности металлов и неметаллов обусловлена различием природы химической связи в металлах и неметаллах. В металлах эта связь одноэлектронная и динамическая, а в неметаллах – двухэлектронная и статическая. Энергия связи в неметаллах в 70 раз превышает энергию связи в металлах. Электрический ток в металле – это движение валентных электронов вдоль связей под действием поля. Разработанная нами математическая модель позволяет рассчитать изменение энергии электронов при их движении вдоль химической связи (для двух случаев – двух- и трехъядерная модели). Определена зависимость энергии электрона от потенциала ионизации связываемых атомов и от степени замораживания системы, при этом степень замораживания определялась как изменение соотношения скоростей перемещения ядер и электронов при снижении температуры. Модель демонстрирует, что наименьшее изменение энергии системы наблюдается, когда потенциалы ионизации связанных атомов близки к 8 эВ и степень замороженности составляет около 30 % (см. Приложение В, рис. 13).

Согласно экспериментальным данным* сверхпроводящие сплавы, открытые с 1910 по 1993 г., включают следующие металлы: ниобий (6.88)** , алюминий (5.98), олово (7.34), бериллий (9.32), лантан (5.61), барий (8.3), медь (7.72), таллий (7.88), кобальт (7.86), ртуть (10.43), германий (7.88) и кальций (6.11). Эти цифры позволяют утверждать, что экспериментальные данные и расчеты по модели не противоречат друг другу.

* *Schon J. H., Kloc Ch., Batlogg B.* Bell Laboratories.

** В скобках указан потенциал ионизации этих металлов в электрон-вольтах.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ГАНКИН Виктор Юдкович
ГАНКИН Юрий Викторович

ОБЩАЯ ХИМИЯ **XXI ВЕК**

2-уровневое
учебное пособие

Компьютерная верстка *Т. М. Лебедевой*
Корректор *Л. М. Танезер*

Подписано в печать 24.10.11. Формат бумаги $60 \times 84^{1/16}$.
Бумага офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 20,55.
Уч.-изд. л. 22,3. Тираж 100 экз. Зак. № . С. 6.

ХИМИЗДАТ
191023, Санкт-Петербург, Апраксин пер., 4

Тел. коммерческой группы для оптовых покупателей
(812) 570-39-46

Е-mail: chimizdat@yandex.ru
сайт: <http://www.chimizdat.ucoz.ru>

Отпечатано в Центре Оперативной Полиграфии «Скифия-Принт»
Санкт-Петербург, Ропшинская ул., 4