

Министерство образования Российской Федерации
Владимирский государственный университет

Б.А. Кухтин В.Н. Лобко

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

Владимир 2003

УДК 541.5
К95

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
зав. кафедрой физической и коллоидной химии
Ивановского государственного химико-технологического университета
М.В. Улитин

Доктор химических наук, профессор
Ивановского государственного химико-технологического университета
О.В. Лефедова

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Кухтин Б.А., Лобко В.Н.

К95 Структура вещества: Учеб. пособие /Владим. гос. ун-т; Владимир, 2003.
76 с.

ISBN 5-89368-414-1

Изложены основные принципы строения вещества. Дано описание структуры молекул с использованием теории симметрии, которой эти молекулы обладают. Разобраны диэлектрические свойства молекул и межмолекулярное взаимодействие, а также приведены некоторые сведения о строении конденсированных фаз.

Предназначено для студентов химических специальностей.

Табл. 4. Ил. 38. Библиогр.: 14 назв.

ISBN 5-89368-414-1

УДК 541.5
© Владимирский государственный
университет, 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА	6
1.1. Краткая историческая справка	6
1.2. Теория химического строения А.М. Бутлерова	8
1.3. Структурная изомерия.....	10
1.4. Пространственная изомерия	12
1.5 Основные характеристики геометрической конфигурации молекул	14
Глава 2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	17
2.1. Элементы симметрии объекта и операции симметрии.....	17
2.2. Точечные группы	27
2.3. Порядок классификации молекул по точечным группам	31
2.4. Некоторые простые свойства симметрии.....	31
2.5. Групповое умножение, свойства группы	32
2.6. Матричное представление трансформаций. Характер операций симметрии.....	34
2.7. Неприводимые представления	38
Глава 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ	39
3.1. Дипольный момент	39
3.2. Диэлектрическая проницаемость. Поляризация	40
3.3. Определение дипольных моментов молекул.....	43
3.4. Поляризуемость молекул.....	45
3.5. Оптическая активность.....	47
3.6. Магнитные свойства.....	48

Глава 4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	51
4.1. Ориентационные и индукционные взаимодействия	51
4.2. Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона)	56
4.3. Отталкивание и суммарное взаимодействие	58
4.4. Водородная связь	59
Глава 5. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ	
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ	61
5.1. Структура жидкостей	61
5.2. Жидкие металлы	63
5.3. Строение жидкой воды	65
5.4. Жидкие кристаллы	66
5.5. Аморфное состояние	68
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	73
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	74

ВВЕДЕНИЕ

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

Задача данного пособия – изложение основных законов, понятий и представлений о строении вещества, где это возможно, с анализом количественной стороны рассматриваемых вопросов. Обычно курс начинается с рассмотрения квантовомеханического строения атомов и молекул. Однако этот материал сюда не включён, так как он был нами изложен в учебном пособии по квантовой химии.

В гл. 1 приведены сведения по классическим представлениям о строении сложных химических молекул, в частности – основы теории Бутлерова. Достаточно подробно рассмотрены главные виды изомерии – структурная и пространственная. Освещены вопросы, касающиеся основных характеристик геометрической конфигурации молекул.

Стало уже привычным описывать структуры молекул в терминах симметрии, которой эти молекулы обладают. В гл. 2, в основном рассмотрена симметрия изолированной молекулы, так называемая точечная симметрия. Приведены основы классификации молекул по группам симметрии. В силу наличия специального курса “Кристаллохимия” из данной главы исключена симметрия кристаллов.

Достаточно подробно в гл. 3 рассмотрены электрические и магнитные свойства молекул – свойства, во многом определяющие физические и химические параметры молекулярных систем, в частности образование исключительно важных для химии объектов изучения – жидких растворов.

В гл. 4 рассмотрено также межмолекулярное взаимодействие – представления, позволяющие описать многие явления, необъяснимые с других позиций.

В гл. V, посвящённой строению конденсированных фаз, не рассмотрены кристаллы, поверхности и границы раздела фаз, т.к. этот материал освещается в специальных курсах “Химия твердого тела” и “Коллоидная химия”.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

1.1. КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Современная химическая теория рассматривает три вида частиц, участвующих в собственно химических процессах: молекулы, т.е. наименьшие нейтральные частицы вещества, сохраняющие его химические свойства; ионы – заряженные отрицательно анионы (с избытком электронов) и заряженные положительно катионы (с недостатком электронов); свободные радикалы – нейтральные (как правило) группы атомов, обладающие ненасыщенными валентностями. В состав молекул может входить один атом (например, в благородных газах) и многие тысячи атомов (в высокомолекулярных соединениях). Ионы чаще всего образуются и существуют противоположно заряженными парами, что не нарушает электрической нейтральности тела в целом. Разноимённые ионы получают лишь свободу хаотического перемещения друг относительно друга. Ионизированные состояния вещества могут образовываться в газах (ионизированный под действием внешней энергии газ, ионизированный газ при высоких температурах – плазма) и в жидкостях (растворы электролитов, расплавы солей), в твёрдых же телах ионы образуют устойчивые кристаллические решётки с очень малым коэффициентом диффузии (например, ионные кристаллы). В тех случаях, когда в некоторых областях нарушается взаимное хаотическое расположение разноимённых ионов, наблюдаются электрохимические явления. Свободные радикалы обладают исключительно высокой химической активностью и в подавляющем большинстве случаев существуют лишь очень короткое время. Многие реакции сложных молекул протекают по свободнорадикальному механизму, и хотя время жизни отдельного радикала мало, существует какая-то определённая средняя концентрация свободных радикалов. При очень высоких температурах (в атмосфере звёзд, например) существуют свободные радикалы CN, OH, CH и др; некоторые их виды существуют и в обычном пламени. При обычных условиях сравнительно стабильно лишь небольшое число свободных радикалов сложного строения (например, трифенилметил $(C_6H_5)_3C\bullet$), которые устойчивы по причинам пространственного строения частиц.

Рассмотрение вопросов химического строения и разработка в дальнейшем соответствующих теорий во многом способствовали становлению химии как строгой науки. Первая заслуживающая внимания теория хими-

6

ческой связи была выдвинута Т. Бергманом и К.Л. Бертолле в начале XIX века. Основываясь на успехах физики и астрономии, они попытались распространить теорию всемирного тяготения на химические частицы, считая, что химические частицы притягиваются друг к другу гравитационными силами. Однако при внимательном рассмотрении оказалось, что действие сил всемирного тяготения кардинально отличается от химического взаимодействия. Гравитационные силы невелики и сравнительно медленно убывают с расстоянием, действуют они на любую массу вне зависимости от природы вещества, избирательного направления в пространстве не имеют и не подвержены внешним воздействиям иного характера; образующиеся скопления вещества притягивают к себе новые порции вещества с ещё большей силой (то есть гравитационные взаимодействия ненасыщаемы). Химическое взаимодействие характеризуется силами, которые больше в несколько десятков порядков величины, убывает оно с расстоянием значительно быстрее и присуще молекулам строго определённой природы, причём химические силы имеют направленность в пространстве, в частности в сложных молекулах могут реагировать лишь их некоторые части. Протекание химических реакций сильно зависит от внешних условий (например от температуры), и это взаимодействие характеризуется насыщаемостью, то есть если две простые молекулы соединяются в сложную, третья простая молекула уже не может присоединиться к образовавшейся частице. Таким образом, гравитационная теория Бергмана – Бертолле очень скоро была отвергнута.

В 1810 году Й.Я. Берцелиус выдвинул электрохимическую теорию, согласно которой атомы не являются нейтральными, а имеют два полюса – положительный и отрицательный, причём по величине заряда один из полюсов преобладает. Химические реакции объяснялись электростатическим взаимодействием; в случае неполной скомпенсированности электрических зарядов при образовании сложных молекул последние сохраняли способность к дальнейшему взаимодействию, этим объяснялось существование многоатомных молекул. Самый серьёзный изъян этой теории, казавшейся на первый взгляд весьма правдоподобной, – существование двухатомных молекул одного элемента (например, O_2 , N_2 , Cl_2 и др.), атомы которых весьма прочно связаны между собой. Теория никак не объясняла изменение многих физических свойств реагирующих веществ, с другой стороны, предположение об электрической заряженности атомов и молекул находилось в явном противоречии с опытом, т.к. один из реагентов почти все-

гда можно получить в чистом виде, и он, следовательно, должен иметь заряд. Вскоре были открыты реакции, в которых разнополярные по теории Берцелиуса элементы замещали друг друга в сложных соединениях. Электрохимическая теория также долго не просуществовала.

В 40-х годах XIX века Ж. Дюма и Ш. Жерар выдвинули теорию типов. Эта теория вообще оставляла в стороне задачу выяснения строения молекул, что являлось как бы реакцией на долгие безуспешные попытки создания правдоподобной теории химического строения, а сосредоточивала внимание на объяснении химических свойств исходя из брутто-состава молекул и аналогий в этом составе. При этом утверждалось, что химические свойства мало зависят от природы самих атомов. Различные сложные, в частности органические, вещества рассматривались как производные более простых молекул или атомов, при этом брали несколько типов – основные исходные молекулы довольно простого состава. Простейший пример – тип воды. Молекулы, получающиеся замещением одного или нескольких атомов водорода (например, C_2H_5OH и $C_2H_5OC_2H_5$), относились к этому типу. Молекулы CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3)_3N$ были отнесены к типу аммиака NH_3 . Формализм и оторванность от реалий не позволили считать эту теорию удовлетворительной даже во время её существования.

Существенным шагом к созданию истинной теории химического строения было введение в 1852 году Э. Франклендом понятия валентности. Это явилось возвратом к концепции определяющей роли строения молекул в описании химических свойств и фактически отказом от теории типов. Валентность выражает способность атомов данного элемента соединяться с определённым количеством атомов другого конкретного элемента. Валентность водорода была принята за единицу. Валентность многих элементов определялась по количеству атомов водорода, которое этот элемент мог присоединить. Понятие валентности носило чисто описательный и формальный характер, в частности, как выяснилось, многие элементы обладали переменной валентностью, и это никак не объяснялось. Однако суть дела была угадана верно.

1.2. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ А.М. БУТЛЕРОВА

В 1861 году А.М. Бутлеров выдвигает теорию, которая вместе с атомно-молекулярным учением М.В. Ломоносова и периодическим законом Д.И. Менделеева составляет один из трёх краеугольных камней классической химической теории.

Суть этой теории можно передать в трёх основных положениях.

1. При образовании молекулы данного вещества атомы, составляющие её, соединяются друг с другом в строгом порядке, образуя при этом определённую структуру. В подавляющем большинстве случаев брутто-формула вещества не несёт в себе информации ни о строении самой молекулы, ни о её химических свойствах. Поэтому молекулы целесообразно представлять с помощью структурных формул, то есть упрощённого плоскостного изображения реального расположения атомов в молекуле. Во многих случаях использование структурных формул позволяет лучше представить и строение самих молекул, и их химические свойства, и химизм процессов, в которых молекула участвует.

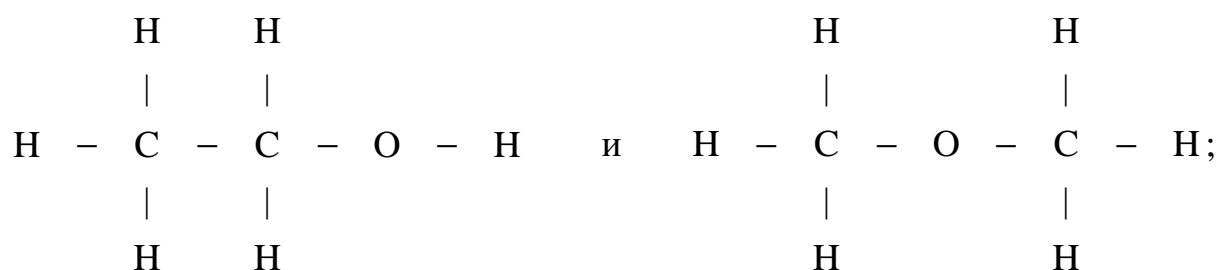
2. Соединение атомов в молекуле происходит в соответствии с их валентностью. То есть определяющим фактором при образовании молекул является природа самих атомов, составляющих данную молекулу. Теория Бутлерова не решала вопрос о наличии переменной валентности (ответ на него дала впоследствии периодическая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

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

Таким образом, теория Бутлерова объясняла всё многообразие органических и неорганических веществ и являлась всеобъемлющей. Однако поначалу эта теория вызвала непонимание со стороны ряда учёных. Один немецкий химик, исходя из одной брутто-формулы и основываясь на тео-

рии Бутлерова, написал несколько возможных структурных формул, считая это недостатком теории. Курьёз состоял в том, что впоследствии все эти вещества были открыты.

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



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

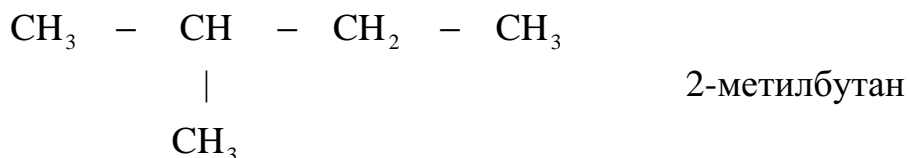
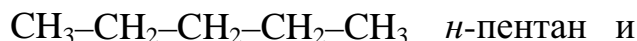
В 1823 году Ю. Либихом и Ф. Вёлером было открыто явление изомерии, заключающееся в том, что вещества одного состава атомов (то есть имеющие одну и ту же брутто-формулу) обладали различными химическими и физическими свойствами. Долгое время это не имело удовлетворительного объяснения, и лишь теория Бутлерова дала такое объяснение с позиций строения молекул. Рассмотрим два известных типа изомерии – структурную и пространственную.

1.3. СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

В большинстве случаев изомерия рассматривается по отношению к органическим веществам, основу молекул которых составляют атомы углерода. Мы также рассмотрим примеры на основе этих веществ, хотя всё сказанное можно будет отнести и к кремнийорганическим веществам, и, в некоторых случаях, к неорганическим.

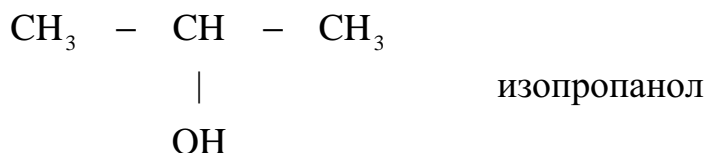
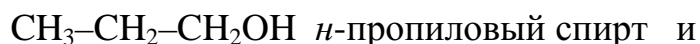
При рассмотрении органических веществ целесообразно за основу брать атомы углеродного скелета, так как обычно атомы других элементов и функциональные группы выстраиваются вокруг них.

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



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

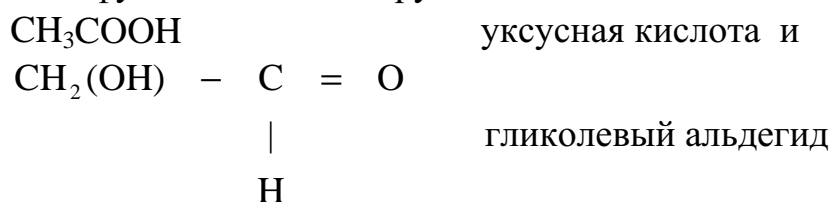
Если углеродный скелет одинаков, но различно положение в нём функциональных групп или отдельных присоединённых атомов, мы имеем второй тип структурной изомерии – изомерию положения:



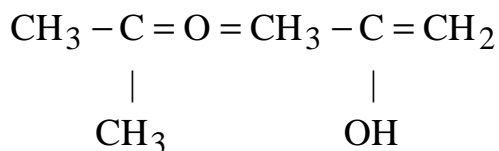
В некоторых случаях органические вещества могут быть построены вокруг неуглеродных атомов, если при этом радикалы имеют различный состав и строение, а брутто-формулы веществ одинаковы, наблюдается третий вид структурной изомерии – метамерия. Примером могут служить метилпропиловый и диэтиловый эфиры:



Особую группу изомеров составляют вещества, отличающиеся строением функциональных групп:



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



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

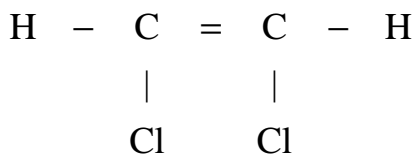
1.4. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ

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

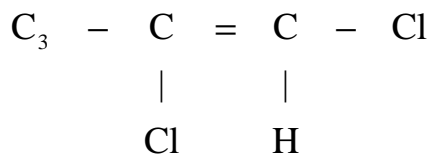
Таким образом, при изучении строения молекул необходимо учитывать их пространственную конфигурацию. Это существенное дополнение теории Бутлерова было сделано в 1874 году Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле Белем. Раздел химии, изучающий пространственную конфигурацию органических и неорганических молекул, получил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

Геометрическая изомерия характерна для непредельных и циклических органических соединений, а также для комплексных соединений. Предельные углеводороды и их производные не обладают этим видом изомерии, так как вокруг оси связи С–С происходит свободное вращение соответствующих групп атомов. В геометрических изомерах атомы-заместители или функциональные группы по-разному располагаются относительно двойной связи или плоскости цикла. Если заместители или функциональные группы удалены друг от друга, мы имеем дело с *транс*-

изомером, если сближены – имеет место *цис*-изомер. Молекулы 1,2-дихлорэтилена:

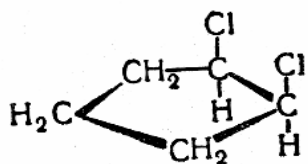


цис-форма

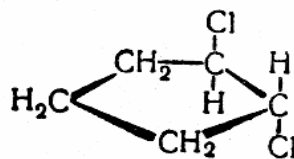


транс-форма

Молекулы 1,2-дихлорциклопентана:



цис-форма



транс-форма

Оптическая или зеркальная изомерия характеризуется тем, что по химическим свойствам такие изомеры неразличимы. Как правило, внешние проявления такой изомерии сводятся к различию в оптических свойствах веществ, а именно к вращению плоскости поляризованного света по разным направлениям (подробнее это будет рассмотрено в гл. III). Наличие изомерии этого вида обуславливается возможностью существования сложных объёмных молекул, являющихся как бы зеркальным отражением друг друга, если их определённым образом расположить в пространстве. При этом если одну из молекул мысленно перемещать в пространстве любыми способами, её невозможно совместить со своим зеркальным отображением. Свойство это называется хиральностью, связано оно с симметрией и будет подробнее рассмотрено в гл. II. Простейшим примером хиральных изомеров (энантиомеров) может служить молекула метана, в которой три атома водорода замещены различными заместителями (рис. 1)

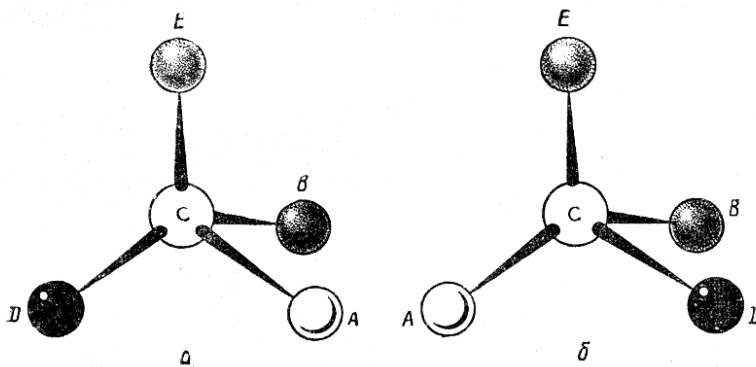


Рис. 1. Энантиомеры (а, б) трехзамещённых молекул метана

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

В твёрдом состоянии оптические антиподы (энантиомеры) могут образовывать кристаллы, которые можно разделить даже визуально (рис. 2)

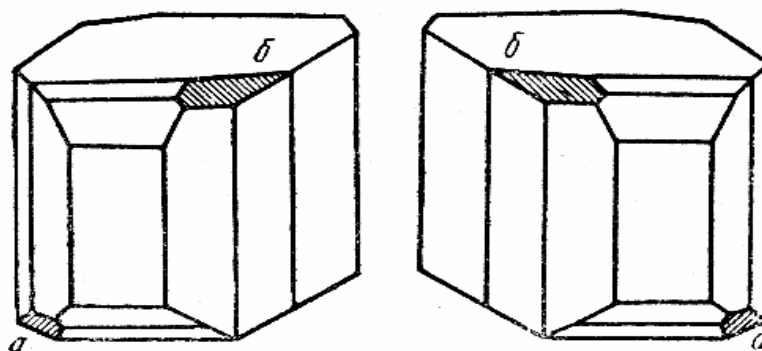


Рис. 2. Кристаллы зеркальных изомеров натриево-аммонийной соли винной кислоты (сравните грани $a - a$ и $b - b$)

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

1.5. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛ

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

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

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

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

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

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

Основные характеристики геометрии молекул:

- а) межъядерные расстояния (длины связей) – расстояния между равновесными положениями химически связанных пар атомов;
- б) валентные углы между линиями, связывающими узлы равновесия ядер;
- в) равновесные углы поворота одних групп ядер по отношению к другим;
- г) энергия связей, определяющая их прочность.

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

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

пряжениям циклов и обуславливает повышенную химическую активность этих веществ. В молекуле циклопентана четыре атома углерода лежат в одной плоскости, а пятый приподнят на полангстрема (рис. 3,а). Молекула циклогексана может иметь вид «кресла» или «ванны» (рис. 3, б); наиболее вероятным представляется первый случай, что и подтверждено экспериментами.

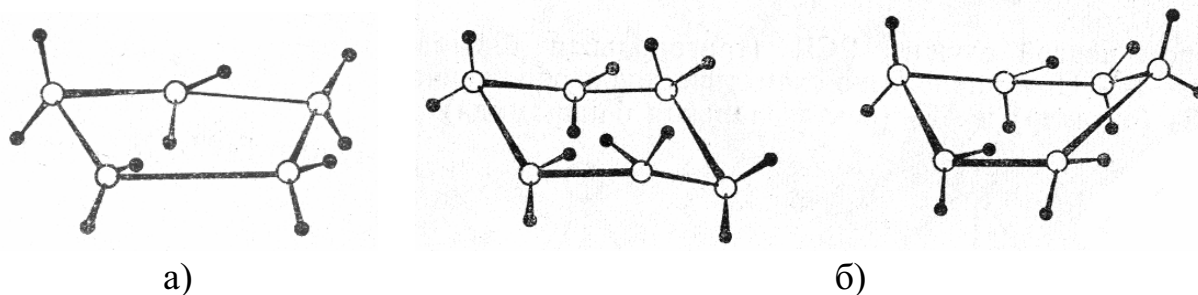


Рис. 3. Варианты объёмного строения молекул циклопентана (а) и циклогексана (б)

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

Энергия связи служит мерой прочности этой связи и может определяться и как энергия, затрачиваемая на её разрыв (энергия разрыва связи; всегда положительна), и как энергия, выделяющаяся при её образовании (энергия образования связи; равна по модулю энергии разрыва и отрицательна). Такое теоретическое определение ничего не даёт в плане практического экспериментального измерения этих величин. Более или менее точно энергию связи можно определить лишь для двухатомных молекул, так как она равна энергии диссоциации. Для сложных молекул энергии связей могут быть рассчитаны лишь приблизительно и усредненно на основе энергий связи двухатомных молекул и с использованием различных предположений. В частности, энергии связей нельзя определять с помощью последовательного отрыва отдельных атомов (каким-либо способом), так как такой разрыв может сопровождаться либо упрочнением оставшихся связей, либо их ослаблением. В обоих случаях высвободившаяся энергия не будет равна энергии исследуемой связи.

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

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

Глава 2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

2.1. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ ОБЪЕКТА И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

Квантовомеханические расчёты, в том числе приближённые, сильно усложняются или становятся невозможными в применении к сложным молекулам. Изучение последних немыслимо без рассмотрения их симметрии. Молекула обладает симметрией, если она имеет две или более неразличимые ориентации в пространстве. Вращение молекулы называется операцией симметрии, а ось вращения носит название элемента симметрии (элементом симметрии является линия, точка или плоскость, относительно которых производится операция симметрии). Представление о симметрии имеет очень важное значение как в теоретическом, так и в экспериментальном аспекте изучения строения атомов и молекул. Многие молекулы обладают тем или иным видом симметрии и классификация по симметрии позволяет сделать более простым их описание, объяснить и предсказывать их свойства. В некоторых случаях рассмотрение симметрии упрощает, а иногда только такое рассмотрение и позволяет выполнить квантовомеханическое описание сложных систем. Основные принципы симметрии применяются в квантовой механике, спектроскопии и для определения структуры молекул при использовании дифракции нейтронов, электронов и рентгеновских лучей. Симметрией определяется, кроме того, наличие у свободной молекулы дипольного момента и её возможная оптическая активность. Количественное описание симметрии реализуется при помощи теории групп, которая является разделом алгебры и позволяет во многих случаях не рассматривать подробно строение каждой молекулы с точки зрения симметрии, а механически применить некоторые правила и сравнительно быстро получить конкретные результаты.

Для описания симметрии используются пять типов элементов симметрии:

- тождественный элемент, или тождественное преобразование, – обозначается E (или C_1) (соответствует операции идентичности);
- ось собственного вращения – обозначается C_n (операция вращения вокруг оси симметрии);
- зеркальная плоскость – обозначается σ (операция отражения в плоскости симметрии);

- центр симметрии или центр инверсии, – обозначается i (операция инверсии относительно центра симметрии);
- ось несобственного вращения (или зеркально-поворотная ось) – обозначается S_n (операция несобственного вращения, или вращение-отражение).

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

Операции симметрии – определённые действия с объектом, которые должны приводить к такому же виду объекта. Применимость к объекту той или иной операции симметрии свидетельствует о наличии у него соответствующего элемента симметрии, причём таких элементов у объекта может быть несколько. Совокупность элементов симметрии объекта является основой его классификации по симметрии, т.е. отнесения объекта к той или иной группе симметрии.

Рассмотрим более подробно перечисленные выше операции симметрии.

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

2. Ось собственного вращения C_n . Если в молекуле можно провести воображаемую ось, вращение вокруг которой приводит к эквивалентной (т.е. неотличимой от первоначальной) ориентации, то говорят, что эта молекула обладает осью вращения. Вращение на угол, кратный 360° (т.е. $360^\circ/n$, где n – целое число), вокруг некоторой оси даёт структуру, совмещающуюся с исходной. Например, рассмотрим ось, проходящую через центр атома азота в молекуле NH_3 перпендикулярно плоскости, в которой расположены атомы водорода (рис. 5). При вращении вокруг этой оси, со-

вершаемом, как принято, по часовой стрелке, через каждые 120° можно дважды получить эквивалентную ориентацию. С учетом начальной ориентации мы имеем три различные эквивалентные ориентации. Порядок n этой оси равен трем, так как, чтобы вернуться к исходному положению, нужно совершить три поворота. В таком случае говорят, что молекула имеет ось вращения третьего порядка, обозначают её символом C_3 . Поворот молекулы на угол $2\pi/n$ (т.е. на 120°) приводит к эквивалентным ориентациям, а n операций, восстанавливающих исходную ориентацию, называют операциями тождественного преобразования. Символ C_3^2 применяют для обозначения поворота на 240° вокруг оси C_3 . Операция C_3^2 идентична вращению против часовой стрелки на 120° , что обозначают символом C_3^- (следует отметить, что в ряде случаев принято обратное правило знаков, вращение против часовой стрелки имеет знак “+”, а по часовой “-”). При вращении молекулы воды на 180° ($n = 2$) конфигурация молекулы совпадает с исходной (рис. 4), т.е. в данном случае имеем ось вращения второго порядка C_2 .

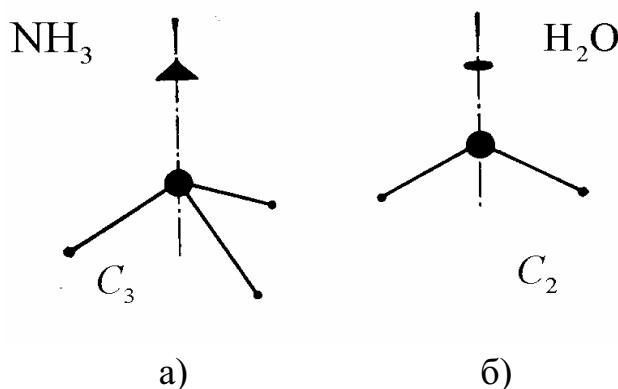
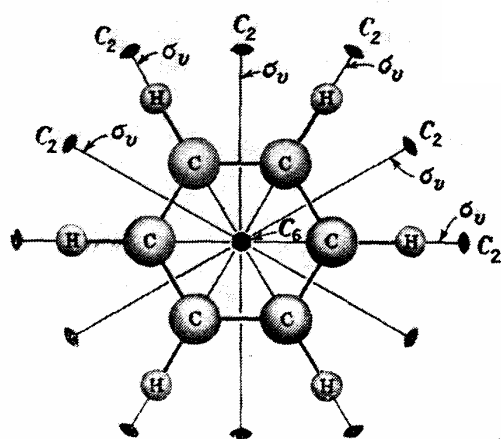


Рис. 4. Симметрия молекул аммиака (а) и воды (б)

Очевидно, что ось, проходящая через центр молекулы бензола перпендикулярно её плоскости (рис. 5), является осью шестого порядка C_6 . Поскольку $n = 6$, шесть поворотов на 60° ($360^\circ/n$) приводит к шести эквивалентным ориентациям. Также очевидно, что молекула бензола имеет шесть осей второго порядка C_2 , лежащих в плоскости молекулы. Три из них проходят через пары противоположно лежащих атомов углерода, три другие через центры связей С–С (рис. 5). Наличие оси вращения порядка n , который может принимать значения от 1 до ∞ (специфической оси C_∞

соответствует операция поворота на сколь угодно малый угол, любая линейная молекула имеет одну ось C_∞ – рис. 6), говорит о существовании n операций: C_n , C_n^2 , C_n^3, \dots, C_n^{n-1} , C_n^n . Более того, операция C_4^2 эквивалентна операции C_2 , операция C_6^2 – операции C_3 , а операция C_n^n есть операция тождественного преобразования.



C_6 и 6 осей C_2

Рис. 5. Оси симметрии бензола C_6H_6

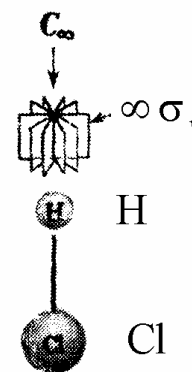


Рис. 6. Строение молекулы HCl

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

преобразования координат (x, y, z) в $(-x, -y, z)$. Операцию C_2 можно представить как

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

3. Зеркальная плоскость σ . Если существует плоскость, которая делит молекулу на две половины, являющиеся зеркальными отражениями одна другой, то молекула обладает элементом симметрии, который называется зеркальной плоскостью. Зеркальная плоскость не может лежать вне молекулы, она обязана проходить через неё. При отражении в зеркальной плоскости молекула (объект) неотличима от первоначальной формы. Повторная операция σ даёт первоначальную конфигурацию, поэтому здесь имеется только одна определённая операция $\sigma^k = \sigma$ (k – нечётное), т.к. $\sigma^k = E$ (если k – чётное). Если зеркальная плоскость проходит через главную ось симметрии (т.е. является вертикальной), то она обозначается σ_v (рис. 7,а, б).

Если она перпендикулярна главной оси (т.е. является горизонтальной), то обозначается σ_h (рис. 7,в). Если плоскость вертикальна и при этом делит пополам угол между двумя осями C_2 , которые сами перпендикулярны главной оси, то её обозначают σ_d (т.е. диагональная или диэдрическая). В молекуле H_2O имеются две взаимно перпендикулярные оси σ_v и σ_v' (рис. 7,а). Молекула аммиака имеет три σ_v (рис. 7, в). Бензол имеет, помимо всего прочего, плоскость σ_h и шесть плоскостей σ_v (рис 5 и 7,в). Линейные молекулы с C_∞ имеют бесконечное множество зеркальных плоскостей σ_v (рис. 6).

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

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

4. Центр симметрии i . Инверсия состоит в соединении любой рассматриваемой точки объекта с центром симметрии и продолжении этой

прямой за центр симметрии на такое же расстояние. При этом в полученной точке должен находиться эквивалентный элемент объекта.

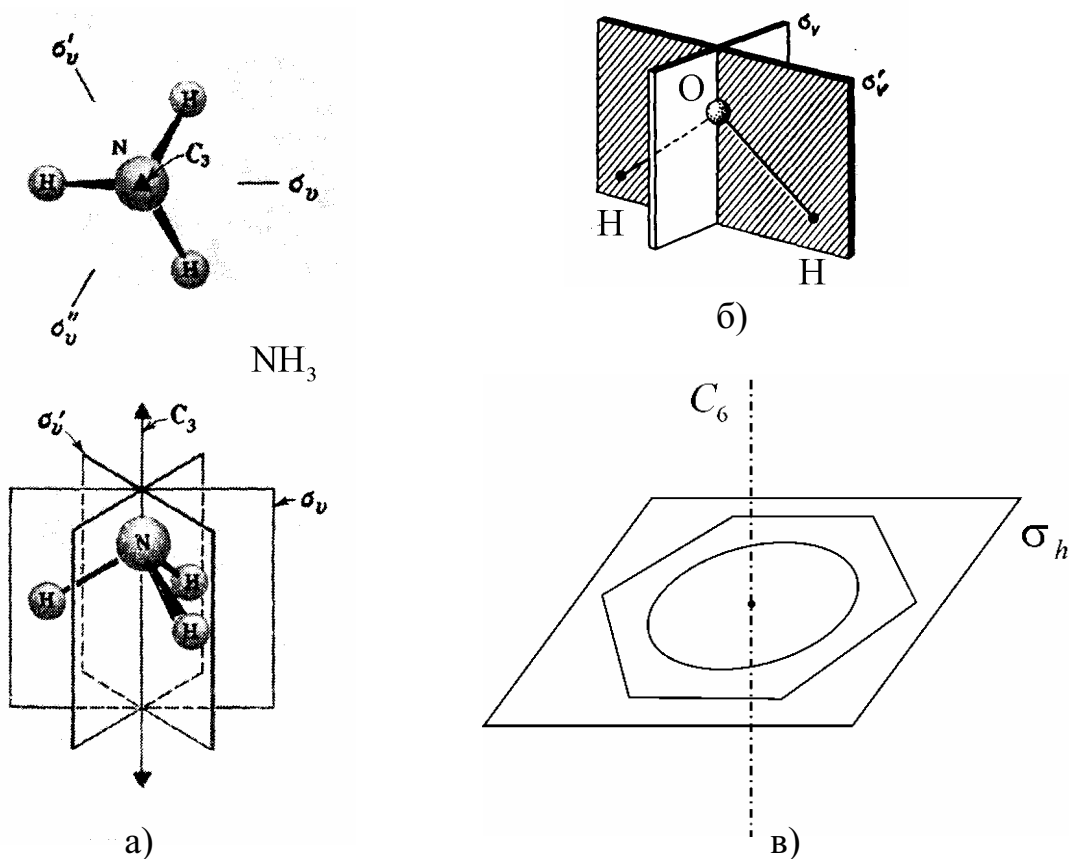


Рис. 7. Зеркальные плоскости молекулы аммиака NH₃ (а) и воды H₂O (б);
зеркальная плоскость σ_h молекулы бензола (в)

Молекула имеет центр симметрии, или центр инверсии, если каждый её атом при движении по прямой линии, проходящей через этот центр, встретит на равном расстоянии от центра по другую его сторону такой же атом. Если атом кислорода *a* иона гипонитрита (рис. 8) движется через центр инверсии, он встретит другой атом кислорода *b*. То же должно произойти с обоими атомами азота.

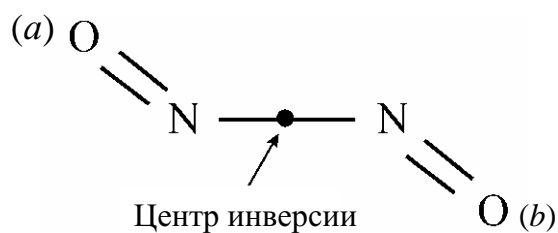


Рис. 8. Центр инверсии иона гипонитрита

Центр симметрии имеют такие геометрические фигуры, как шар, куб, правильный октаэдр (рис. 9), и такие молекулы, как бензол (см. рис. 7,в), SF₄ (рис 10), CO₂. Не имеют центра симметрии молекулы H₂O, NH₃, CH₄ (см. рис. 4 и 12).

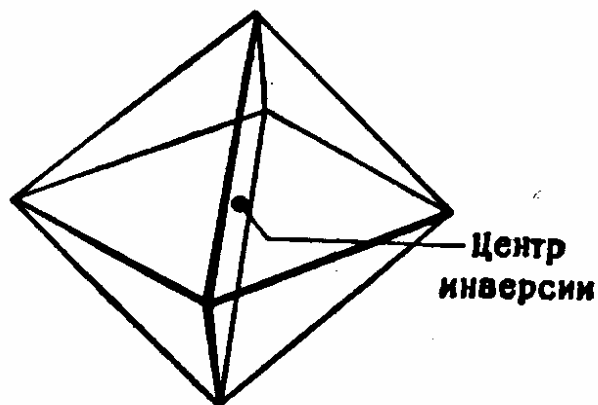


Рис. 9. Центр инверсии правильного октаэдра

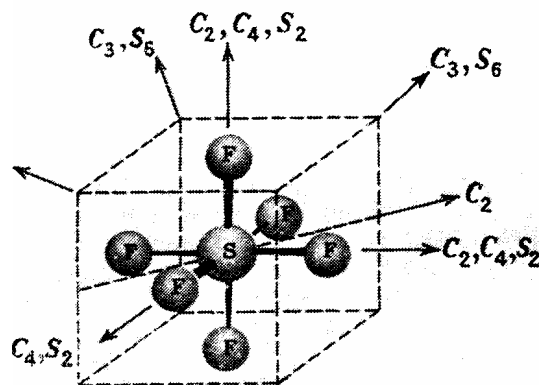


Рис. 10. Симметрия молекулы SF₄

Если мы поместим центр симметрии в начало системы координат, то соответствующая этому элементу симметрии операция будет состоять в изменении координат каждого атома (x, y, z) на координаты $(-x, -y, -z)$. Таким образом, для операции инверсии имеем

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

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

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

5. Ось несобственного вращения S . Эта операция включает вращение вокруг оси с последующим отражением от зеркальной плоскости, которая перпендикулярна оси вращения, или наоборот (т.е. вращение – отра-

жение эквивалентно отражению – вращению). Если в результате этих двух операций появляется эквивалентная структура, то говорят, что молекула обладает зеркально-поворотной осью, или альтернантной, а операция, соответствующая этому элементу симметрии, часто называется несобственным вращением. Нижний индекс n в S_n указывает на поворот (по часовой стрелке) на $2\pi/n$. Например, S_2 указывает на два поворота по часовой стрелке на 180° . По определению S_2 эквивалентна i .

Очевидно, если существует ось C_n и перпендикулярная ей σ , то C_n и есть S_n (рис. 11,а). Теперь рассмотрим случай, когда при наличии S_n ни C_n , ни зеркальной плоскости, перпендикулярной C_n , по отдельности не существует. В форме этана, приведенного на рис. 11,б, связь С–С определяет ось C_3 , но перпендикулярная ей зеркальная плоскость отсутствует. Однако если повернуть молекулу вокруг оси С–С на 60° , а затем отразить её в плоскости, перпендикулярной этой оси, то мы получим эквивалентную конфигурацию. Следовательно, существует ось S_6 , которая в то же время не является осью C_6 .

Рассмотрим, чем отличаются несобственные оси вращения четного и нечетного порядков. Если n четное, S_n^m приводит к набору $S_n^1, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^n$, который эквивалентен $C_n^1\sigma^1, C_n^2\sigma^2, C_n^n\sigma^3, \dots, C_n^n\sigma^n$ (отметим, что запись $C_n^n\sigma^n$ обозначает, что вначале происходит отражение, а затем вращение, тогда как запись $\sigma^n C_n^n$ говорит о том, что вначале происходит вращение, а затем отражение). Если m нечетное, мы имеем соотношение $\sigma^m = \sigma$, а если m четное, то получаемое соотношение имеет вид $\sigma^m = E$. Последнее приводит к тождествам $S_n^n = C_n^n E = E$ и $S_n^m = C_n^m$. Отметим, что из существования оси S_n четного порядка всегда вытекает наличие $C_{n/2}$, поскольку $S_n^2 = C_n^2\sigma^2 = C_{n/2}$. Примеры молекул, имеющих оси вращения S_2, S_4, S_6 , приведены на рис. 10, 11,б и 12, из которых следует, что молекула SF_4 имеет три оси S_2 и четыре оси S_6 (см. рис. 10), молекула CH_4 имеет

три оси S_4 (рис. 12), несобственная ось вращения S_6 имеется в заторможенной форме этана (рис. 11,б). Такие молекулы, как H_2O , NH_3 (рис. р), вообще не имеют зеркально-поворотной оси.

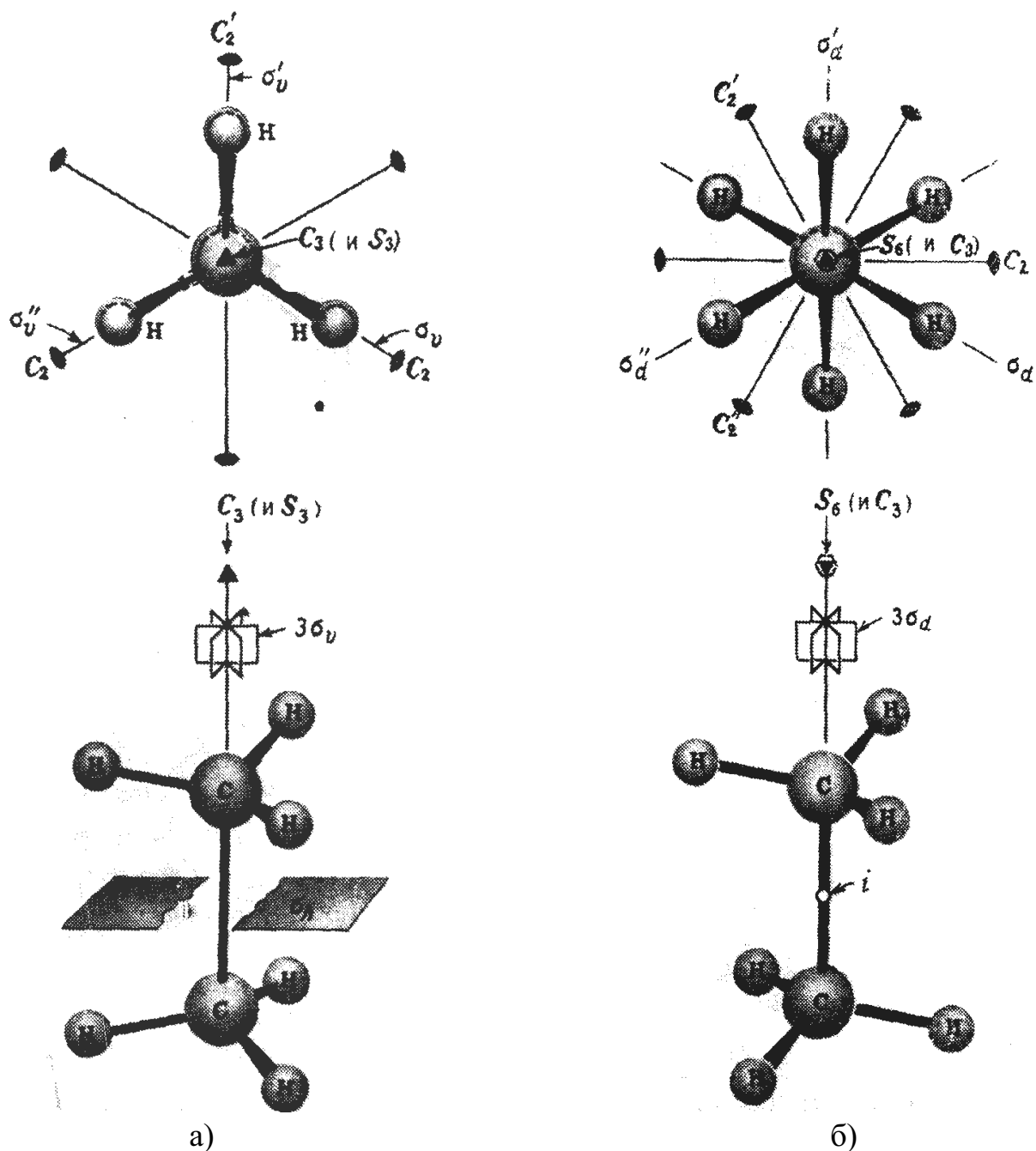


Рис. 11. Конформации этана:
 а – затенённая (диэдральный угол = 0,2,4);
 б – шахматная (заторможенная) (диэдральный угол = 1,3,5).

Рассмотрим набор $S_6^1, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, S_6^6$ для заторможенной структуры этана (рис. 11,б):

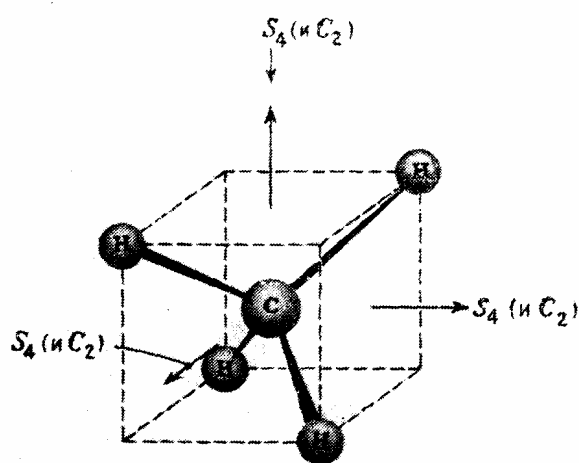


Рис. 12. Виды симметрии молекулы CH_4

S_6^1 - нельзя записать каким-либо иным способом

$$S_6^2 = C_6^2 \sigma^2 = C_3,$$

$S_6^3 = S_2 = i$ (ось S_2 всегда равна i),

$$S_6^4 = C_3^2,$$

S_6^5 - нельзя записать каким-либо иным способом,

$$S_6^6 = E .$$

Полный набор для данного случая обычно записывают так:

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

Если n нечетное, то S_n^m приводит к набору $S_n, S_n^2, S_n^3, S_n^4, \dots, S_n^{2n}$. S_n при нечетном n соответствует C_n и перпендикулярной ей σ . Отметим, что операция S_n^n , если n нечетное, эквивалентна $C_n^n \sigma^n = C_n^n \sigma = \sigma$.

В качестве примера рассмотрим S_3 . В этом случае, прежде всего, должно существовать отражение, приводящее к конфигурации, эквивалентной исходной (поскольку для данной молекулы существует σ). Далее вращение вокруг C_3 должно давать конфигурацию, соответствующую S_3^1 . Поскольку S_3^1 - операция симметрии молекулы, конфигурация после вращения вокруг C_3 должна быть эквивалентной исходной, и, таким образом, C_3 действительно существует. Вообще для любой операции S_n (при нечетном n) C_n также является операцией симметрии. Пример молекулы, имеющей ось вращения S_3 , приведен на рис. 11,а. Сведем в табл. 1 основные понятия, которые были использованы при рассмотрении операций и элементов симметрии.

Элементы и операции симметрии

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

2.2. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

Объекты (в частности молекулы) классифицируются по симметрии в соответствии с их элементами симметрии путём объединения в группы. Возможные комбинации операций симметрии, оставляющих без изменения хотя бы одну точку (например центр масс), называются точечными группами симметрии. Существуют две системы символов. Точечные группы (система Шёнфлиса) чаще употребляются при рассмотрении индивидуальных молекул, а пространственные группы (Международная система Германа-Могена) – почти исключительно при рассмотрении кристаллов.

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

1. Группы C_1 , C_s , C_i , (обозначение группы C_1 и элемента C_1 совпадают). Если молекула несимметрична, она принадлежит к группе C_1 (элемент E) (рис. 13). Если имеются элементы E и зеркальная плоскость сим-

метрии σ , молекула принадлежит к точечной группе C_s (рис. 14), если E и инверсия i – группа C_i (например мезовинная кислота, рис. 15).

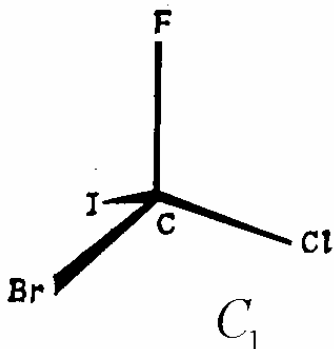


Рис. 13. Пример несимметричной

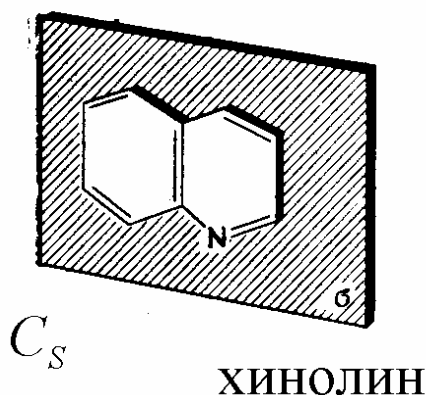


Рис. 14. Группа симметрии C_s молекулы (группа C_1)

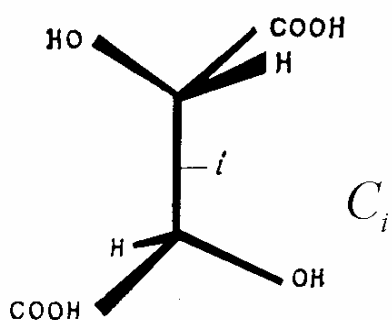


Рис. 15. Симметрия молекулы мезовинной кислоты

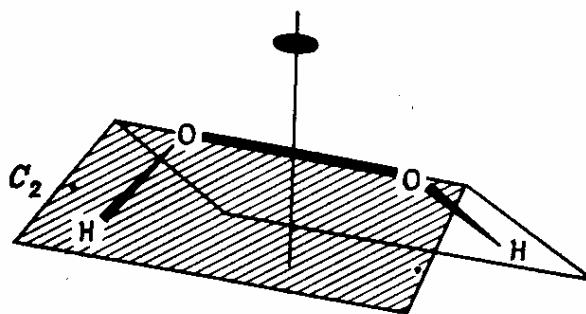


Рис. 16. Молекула перекиси водорода (группа C_2)

2. Группы C_n ($n > 1$) (обозначение этих групп совпадает с обозначением элементов). Их образуют элементы симметрии E и C_n . (Пример – перекись водорода, рис. 16).

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

4. Группы C_{nh} ($n > 1$) – элементы E , C_n и горизонтальная зеркальная плоскость σ_h , перпендикулярная оси вращения C_n (рис. 17). Группа C_{2h} автоматически имеет элемент i . Геометрическая фигура конус принадлежит к группе $C_{\infty h}$, следовательно, двухатомные гетероядерные молекулы принадлежат к группе $C_{\infty h}$.

5. Группы D_n – элементы E , C_n и n осей C_2 , перпендикулярных C_n . На рис. 18 показан объект с D_6 – молекула одного из металлоценов.

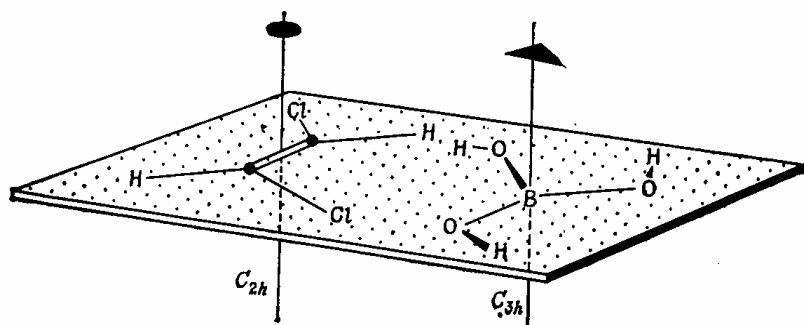


Рис. 17. Группы C_{2h} ($C_2H_2Cl_2$ – дихлорэтан) и C_{3h} (H_3BO_3 – борная кислота)

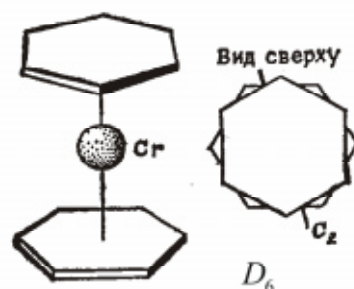


Рис. 18. Группа симметрии D_6

6. Группы D_{nh} – это группа D_n плюс σ_h , перпендикулярная оси C_n (рис. 19). Эта группа имеет и n вертикальных зеркальных плоскостей. Плоская молекула BF_3 – группа D_{3h} , бензол – D_{6h} . Геометрическая фигура цилиндр входит в группу $D_{\infty h}$, следовательно двухатомные гомоядерные молекулы принадлежат к группе $D_{\infty h}$.

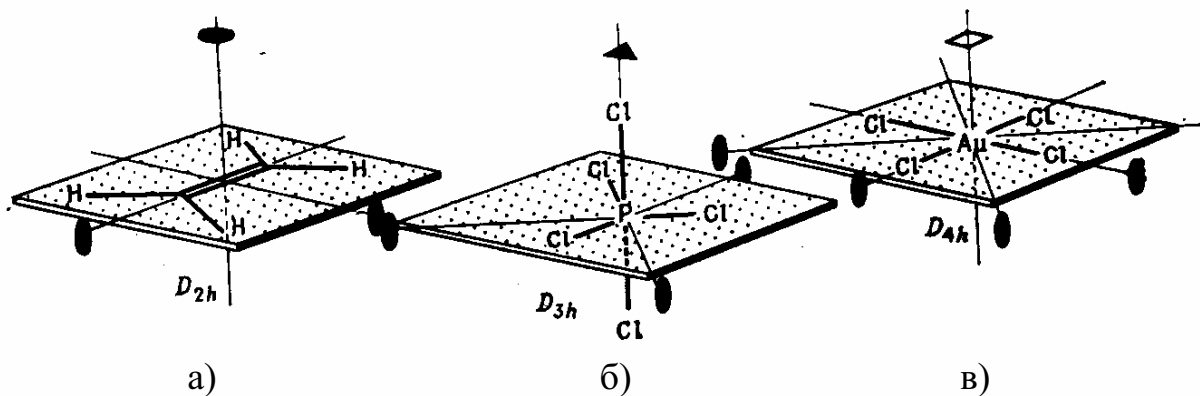


Рис. 19. Группы симметрии D_{nh} :

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

7. Группы D_{nd} – это группа D_n плюс плоскости σ_d , в которых находится главная (C_n) ось, но нет ни одной из перпендикулярных осей C_2 (рис. 20). Шахматная (заторможенная) конформация этана (см. рис. 11,б) – группа D_{3d} .

8. Кубические группы T , O и их производные (рис. 21). У объектов этих групп имеется более чем одна главная ось симметрии. Например, в молекуле метана CH_4 имеют место четыре равноценные оси C_3 . Среди кубических выделяются тетраэдрические группы T, T_d, T_h и октаэдрические группы O, O_h . Группа T_d – правильный тетраэдр, группа O_h – правильный октаэдр. Если объект имеет вращательную симметрию тетраэдра или октаэдра, но не имеет ни одной плоскости σ , то он принадлежит группам T или O соответственно. В группу T_h входят объекты, обладающие характеристиками группы T и центром инверсии i .

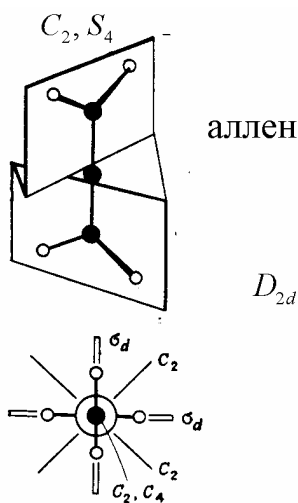


Рис. 20. Пример молекулы группы D_{nd}

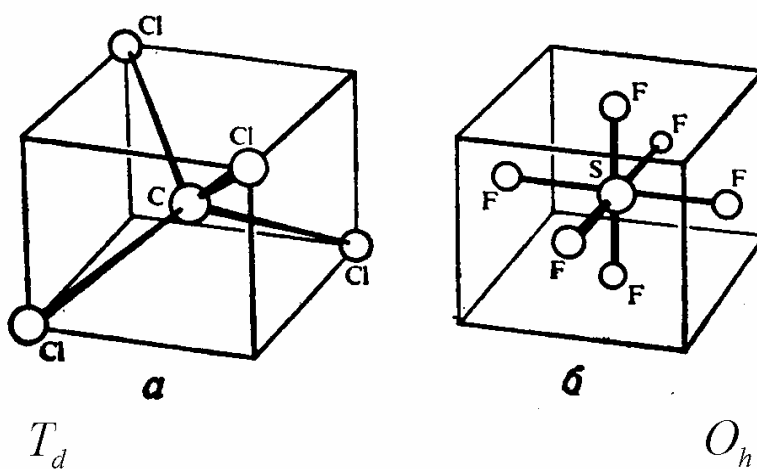


Рис. 21. Молекулы групп T_d (CCl_4) (а) и O_h (SF_6) (б)

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

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

2.3. ПОРЯДОК КЛАССИФИКАЦИИ МОЛЕКУЛ ПО ТОЧЕЧНЫМ ГРУППАМ

Для облегчения классификации объектов по группам можно рекомендовать следующий порядок, приемлемый для подавляющего числа объектов (предполагается, что объект не обладает сферической симметрией):

1. Определить, относится ли молекула к группам T или O , по наличию четырёх осей C_3 вдоль диагоналей куба.

2. Если объект не имеет ни одной оси C_n , но: а) имеется плоскость σ – группа C_s , б) имеется центр симметрии i – группа C_i , в) ничего не имеется – группа C_1 .

3. Если имеется хотя бы одна C_n , определяется главная ось.

4. Если имеется ось S_{2n} , совпадающая с главной или с другой осью, и при этом нет других (кроме i) элементов симметрии, то объект принадлежит к группе S_m ($m = 2n$).

5. Если предыдущий пункт не подходит, определяется, имеется ли n осей C_2 , перпендикулярных главной (или другой) оси. Если это так, объект принадлежит к одной из групп D . Если имеется плоскость σ_h – группа D_{nh} , если есть плоскости σ_d – группа D_{nd} , если плоскостей σ нет вообще – группа D_n .

6. Если не имеется n осей C_2 , перпендикулярных главной (или другой) оси, то объект принадлежит группам C . Если имеется плоскость σ_h – группа C_{nh} , если есть n плоскостей σ_v – группа C_{nv} , если плоскостей σ нет – группа C_n .

2.4. НЕКОТОРЫЕ ПРОСТЫЕ СВОЙСТВА СИММЕТРИИ

Дипольный момент есть вектор, на величину и направление которого не влияют любые операции симметрии. Собственным дипольным моментом могут обладать только объекты, принадлежащие к группам C_n, C_{nv}, C_s, C_1 . В этих группах нет переворачивания объектов вверх или вниз (как это имеет место, скажем, в группах C_{3h}, D и др.). Например, CO_2 и H_2O могут иметь строение, соответствующее симметричной линейной молекуле или несимметричной линейной молекуле, или изогнутой молекуле. Поскольку эксперимент показывает, что дипольный момент CO_2 равен

нулю, то его молекула – симметричная линейная; у молекулы воды имеется явно выраженный дипольный момент, следовательно она изогнута, т.к. не может быть несимметричной линейной. Молекула бензола не может иметь дипольный момент, а направление дипольного момента хлорбензола проходит через атом Cl и центр молекулы.

Оптическая активность. Молекула может вращать плоскость поляризованного света, если только она обладает свойством хиральности (термин “хиральность” происходит от греческого “рука”). Хиральные фигуры существуют в виде двух зеркально равных форм – энантиомеров (один называется “правым”, другой “левым”). Каждый энантиомер является зеркальным отображением своей пары (если их разместить в пространстве соответствующим образом), однако его нельзя совместить с ней путём любых перемещений в пространстве. Это хорошо видно на примере рук, если их расположить ладонями друг к другу, они будут зеркальными отображениями, но их невозможно совместить друг с другом. Хиральные соединения в жидком состоянии поворачивают плоскость поляризации на угол α , пропорциональный толщине препарата. При этом имеется в виду, что данный препарат содержит полностью или преимущественно один из энантиомеров. Если существует ось S_n , то молекула ахиральна и не имеет оптической активности (например, группа C_{nh} включает в себя S_n неявно). Если имеется центр симметрии i , то объект не может быть оптически активным. В молекулах с внутренним свободным вращением (этан, H_2O_2) возможны оптически активные конформации, но они присутствуют в жидкости в равных количествах, и газ или раствор в целом оптически неактивны.

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

2.5. ГРУППОВОЕ УМНОЖЕНИЕ, СВОЙСТВА ГРУППЫ

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

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

Вместо термина «произведение» описанную операцию обычно характеризует термин «комбинация». Порядок записи операции (т.е. слева направо) противоположен порядку, в котором они выполняются. В приведенном примере операция σ'_v осуществляется первой, а затем следует операция C_2 , что дает тот же самый результат, что и операция σ'_v . Вообще конечный результат зависит от порядка выполнения операций, однако в некоторых случаях это не так. Если результат двух операций не зависит от порядка их выполнения (например, $C_2 \sigma'_v = \sigma'_v C_2$), говорят, что два элемента симметрии C_2 и σ'_v коммутируют.

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

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

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

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

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

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

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

4. Каждый элемент должен иметь обратный элемент, который также является элементом группы. Таким образом, для каждой операции симметрии должна существовать операция, устраняющая результат действия первой операции. Для любой зеркальной плоскости обратным элементом должна быть идентичная зеркальная плоскость, т.е. $\sigma \sigma = E$. Для собственного вращения C_n^m обратным элементом является C_n^{n-m} ; $C_n^m C_n^{n-m} = E$. Если A имеет обратный элемент B , тогда $AB = BA = E$. Если B противоположен A , то и A противоположен B . Вообще элемент, обратный элементу A , можно записать как A^{-1} .

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

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

Таблицей группового умножения называется таблица всех комбинаций.

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

Ниже приведена для примера табл. 2 группового умножения для группы C_{3v} .

Таблица 2

Таблица умножения для точечной группы C_{3v}

$C \backslash R$	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E

2.6. МАТРИЧНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТРАНСФОРМАЦИЙ. ХАРАКТЕР ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ

Матрица представляет собой расположение чисел или символов в виде прямоугольника следующего общего вида:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}.$$

Квадратные скобки указывают на то, что это матрица, а не детерминант. Если число строк матрицы равно числу столбцов, матрица называется квадратной. Элемент квадратной матрицы вида a_{11} , a_{22} , a_{33} называется диагональным элементом, а другие элементы носят название недиагональных. Если все недиагональные элементы равны нулю, матрица называется диагонализированной, или диагональной. Если каждый диагональный элемент квадратной матрицы равен единице, а недиагональные элементы равны нулю, матрица называется единичной. Важная характеристика квадратной матрицы, след или характер, представляет собой просто сумму диагональных элементов. Матрицы можно складывать, вычитать, делить и умножать, используя соответствующие правила матричной алгебры.

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

Рассмотрим точку P с координатами x , y и z равными 1 (рис. 22) и соответствующими проекциями точки на эти оси. Тожественное преобразование над этой точкой приводит к новому набору координат, который ничем не отличается от старого.

Данную операцию описывает матрица:

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

Умножение матриц дает

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

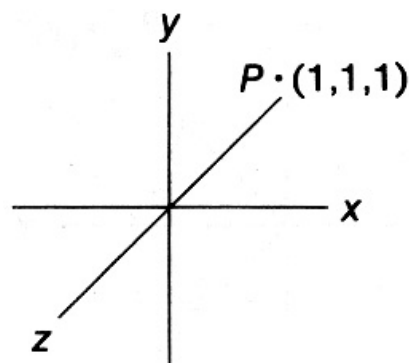


Рис. 22. Точка в декартовой системе координат

Говорят, что эта единичная матрица является представлением тождественного преобразования.

Рассмотрим молекулу C_{3v} с центральным атомом S_N и тремя атомами S_A, S_B, S_C (рис. 23). При операции $\sigma_v (S_N, S_A, S_C, S_B) \leftarrow (S_N, S_A, S_B, S_C)$.

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

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

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

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

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

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

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

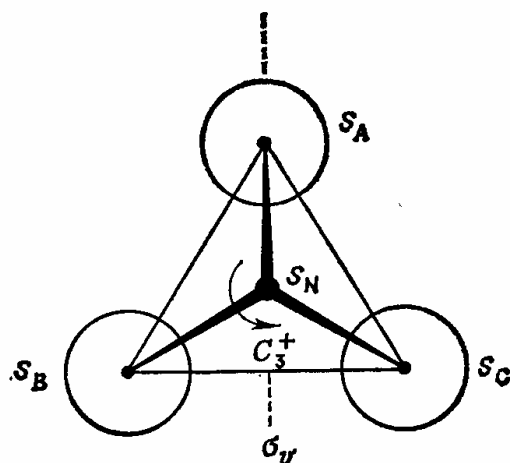


Рис. 23. Молекула группы симметрии C_{3v}

Представление E :

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

Для $D(\sigma_v')$: $(S_N, S_C, S_B, S_A) \leftarrow$

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

Для $D(\sigma_v'')$:

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

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

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

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

Полная таблица группового умножения воспроизводится алгебраическим умножением матричных представлений.

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

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

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

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

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

2.7. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

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

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

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

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

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

Списки характеров всех возможных неприводимых представлений различных групп называются таблицами характеров. Они уже составлены для множества групп, и ими надо только уметь пользоваться, т.к. именно они представляют собой наиболее интересный источник информации. Каждая цифра в таблице характеров представляет собой характер матрицы для операции, чьим представлением она является. Для матрицы 1×1 характер и матрица совпадают. Для каждого неприводимого представления имеется своя строка.

Приведем теорему теории групп (без доказательства): “Число неприводимых представлений равно числу классов”.

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

Глава 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

3.1. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ

Общие представления о строении молекул как о системах положительно заряженных ядер и электронных облаков различной плотности, а также законы симметрии молекул приводят к выводу о возможности неравномерного распределения электрического заряда в молекуле, в целом электрически нейтральной. Внешние проявления такой неравномерности и обуславливают электрические свойства молекул. При этом конкретное распределение электрического заряда по объёму молекулы большого значения не имеет, важно лишь положение силового центра положительных и отрицательных зарядов. Эти центры могут совпадать друг с другом (например у высокосимметричных молекул) или не совпадать. В соответствии с этим в свободном состоянии молекулы могут быть полярными и неполярными. Всё это подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

В одной части молекулы может находиться избыток электронного заряда (плотности), в другой ее части – избыток положительного заряда. В этом случае молекула является полярной, представляет собой электрический диполь и обладает дипольным моментом $\vec{\mu}$. Если два заряда q и $-q$ разделены расстоянием r , то

$$\vec{\mu} = qr.$$

Дипольный момент $\vec{\mu}$ – это вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному (рис. 24). Измеряется дипольный момент в кулонах на метр (Кл·м); внесистемная единица – дебай (Д; названа в честь голландского учёного П. Дебая): $1 \text{ Д} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

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

$$\vec{\mu} = \sum_i (q_i \vec{r}_i), \text{ где } \vec{r}_i \text{ – радиус-вектор из начала}$$

ла координат к заряду q_i .

$$\mu_x = \sum_i (q_i x_i); \quad \mu_y = \sum_i (q_i y_i); \quad \mu_z = \sum_i (q_i z_i),$$

где x_i, y_i и z_i – координаты заряда q_i .

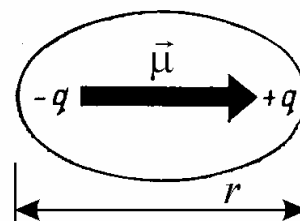


Рис. 24. К определению дипольного момента

Дипольные моменты дают информацию о структуре молекулы, по ним можно проверить вычисленные волновые функции. На практике они применяются для нахождения подходящего растворителя для того или иного вещества. Диполи растворителя могут разрушать ионные кристаллы и другие структуры, т.к. могут сольватировать ионы и уменьшать силу кулоновского притяжения. Например, в случае воды кулоновский потенциал уменьшается примерно в 78 раз.

3.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Молекулы могут быть помещены в электрическое поле как в постоянное, так и переменное различной частоты. При этом молекулы как полярные, так и неполярные будут взаимодействовать с этими полями.

Если вещество поместить во внешнее электрическое поле, создаваемое конденсатором (рис. 25), то емкость его возрастает в ϵ раз, т.е.:

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

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

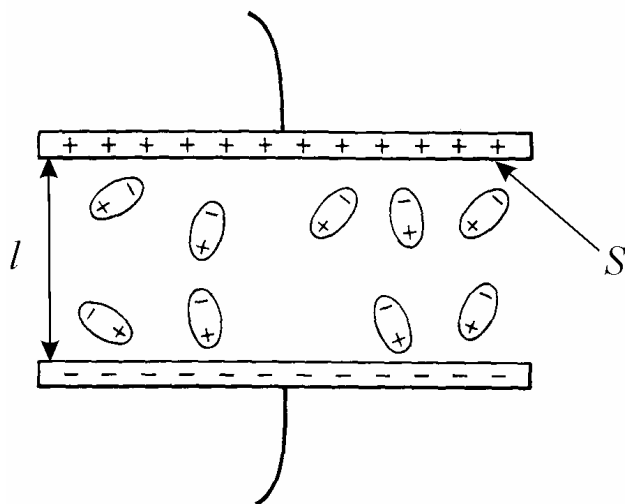


Рис. 25. Дипольные молекулы в однородном электрическом поле: l – расстояние между пластинами; S – площадь пластины

Возрастание ёмкости (в результате уменьшения силы электрического поля) вызывается как наличием постоянного дипольного момента μ , присущего молекулам данного вещества, так и их деформацией под действием поля. Иными словами, под влиянием электрического поля происходит не только ориентация молекул полярного вещества (по направлению поля), но и возникновение дополнительного наведенного (индуцированного), дипольно-

го момента $\mu_{инд}$ за счет смещения электронов (отчасти и ядер).

Если поверхностную плотность заряда пластин конденсатора обозначить σ , то для вакуума напряженность электрического поля будет равна $E = \sigma/\epsilon_0$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. В физике чаще используют термин «электрическая постоянная», численное значение которой равно $0,885 \cdot 10^{-11} \text{ Ф м}^{-1}$. (Отметим, что в Гауссовой системе эта формула имеет вид $E = 4\pi\sigma$. В данной системе диэлектрическая проницаемость является безразмерной величиной, равной для вакуума единице). Поскольку конечные расчетные формулы, приводимые в большинстве учебников, обычно даются в гауссовой системе, будем использовать её для наших дальнейших рассуждений.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где χ – не зависящая от E величина, называемая диэлектрической воспри-

имчивостью диэлектрика. Размерность P и E одинакова, следовательно χ – безразмерная величина.

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

$$\mu = \alpha E,$$

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

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

Разделив это выражение на ΔV , получим вектор поляризации

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

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

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

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

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

Подставляя в данное уравнение значение σ , взятое из равенства (1),

получим для величины P следующую зависимость:

$$P = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} E. \quad (4)$$

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

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

В системе СИ данная формула будет выглядеть следующим образом:

$$\epsilon = 1 + \chi.$$

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ

Отдельную молекулу в диэлектрической среде можно рассматривать, как частицу, находящуюся в сферической полости, на поверхности которой находится определённая плотность заряда (рис. 26).

Напряженность поля в центре сферической полости

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

где E – напряженность поля в сплошном диэлектрике. В системе СИ эта формула имеет вид $E^* = E + \frac{1}{3} \frac{P}{\epsilon_0}$. Вы-

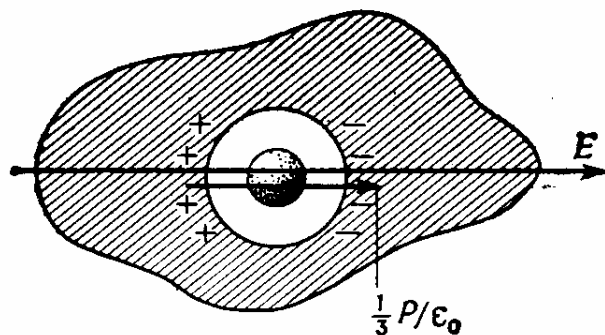


Рис. 26. Схема, показывающая напряженность дополнительного поля в полости сферической формы

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

Таким образом, для общего поля около рассматриваемой молекулы, учитывая равенство (4), можно записать:

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

откуда

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

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

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

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

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

Тогда можно записать:

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

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

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

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

Первое слагаемое в уравнении (8) отвечает деформационному эффекту, второе – ориентационному эффекту. Последний, очевидно, должен быть тем значительнее, чем полярнее молекула, т.е. чем больше μ и чем ниже температура, так как нагревание, усиливая тепловое движение молекул, препятствует их ориентации. В соответствии с уравнением (8) при низких температурах преобладает ориентационный эффект, при высоких – деформационный эффект.

Введя следующие обозначения:

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

уравнение (8) можно записать так:

$$y = A + Bx.$$

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

которой легко найти дипольный момент. Для того чтобы построить эту прямую, надо измерить емкость конденсатора с изучаемым веществом хотя бы при двух температурах, а также знать плотность вещества при этих температурах.

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

Формула Лоренца – Лоренца

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

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

3.4. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ

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

$$\mu = \alpha E. \quad (9)$$

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

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

Поляризуемость близка по величине к объему молекулы. Это следует, в частности, из следующей грубой модели. Будем описывать действие электрического поля на атом как сдвиг круговой орбиты (радиуса R) на расстояние Δ (рис. 27). На рисунке 31 пунктиром показана проекция орбиты в первоначальном положении и сплошной линией после включения поля.

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

Сила притяжения электрона к ядру равна $\frac{e}{R^2}$ (заряд ядра принят равным

заряду электрона). Проекция этой силы по оси x равна $\frac{e^2}{R^2} \cos \alpha$. Смысл

обозначений R и α виден из рис. 27, $\cos \alpha = \frac{\Delta}{R}$. Таким образом

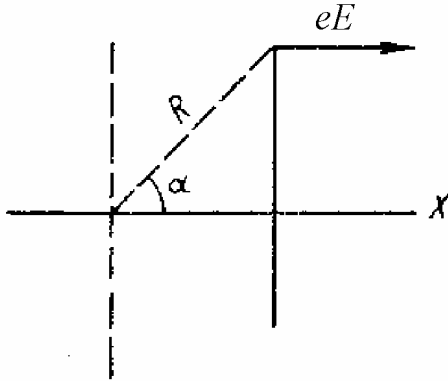


Рис. 27. Схема поляризации электрона атома

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

отсюда $\mu = e\Delta = R^3 E$.

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

Поскольку поляризуемость какой-либо атомной системы (атома, группы атомов, связи и т.д.) близка к её объёму, можно ожидать, что эти величины (и определяемая ею молярная рефракция $\frac{4}{3} \pi \alpha N_A$) должны аддитивно складываться. Действительно, рефракция неорганических соединений складывается из рефракций ионов; рефракция органических молекул – из рефракций связей, атомов или групп.

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

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

Таблица 3

Влияние заряда ядра на рефракцию R ионов

Частицы*	O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺
Заряд ядра Z	8	9	10	11	12
Рефракция R , см ³	7	2,5	1,0	0,5	0,2

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

Влияние катиона на рефракцию аниона показано в табл. 4.

Таблица 4

Рефракция иона хлора в зависимости от соседнего катиона

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

* отношение заряда к радиусу иона e/r слева направо уменьшается. Чем сильнее катион, тем крепче он удерживает электроны и тем меньше они смещаются под действием внешнего электрического поля. Катионы укрепляют электронную оболочку анионов.

3.5. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Оптическая активность веществ – важная стереохимическая характеристика. Данные о вращении плоскости поляризации оптически активных веществ послужили основой для создания Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле-Белем теории о пространственном тетраэдрическом строении метана и его производных. Позднее эти представления нашли применение для многих классов веществ, включая комплексные соединения, а также биологически активные вещества.

Одно из важнейших свойств молекул, особенно природных соединений, – хиральность, или оптическая активность. Она обусловлена существованием зеркальноподобных изомеров – энантиомеров, которые еще называются оптическими антиподами. Один из них вращает плоскость поляризованного луча влево [l или (–)-форма], другой – на такой же угол вправо [d или (+)-форма]. В отличие от геометрических изомеров энантиомеры эквивалентны по своим физическим и химическим свойствам. У них одинаковые температуры плавления и кипения, давления пара, плотность, показатель преломления. Однако энантиомеры по-разному вращают плоскость поляризации линейно поляризованного света.

Основное условие хиральности молекул – отсутствие центра симметрии, плоскости симметрии, зеркально-поворотной оси симметрии S_n в молекуле. Оптически активные молекулы могут иметь симметрию C_n и D_n . Наглядной моделью хиральных молекул может служить правая или левая спирали.

Критерий, основанный на симметрии для установления существования оптически активных изомеров, сводится к следующему: любая молекула, которая не имеет несобственной оси вращения, называется диссимметричной, а оптически активные молекулы должны быть диссимметричными.

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

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

Мерой оптической активности является оптическое вращение α , которое измеряют с помощью поляриметров. На величину α влияют длина слоя оптически активного вещества, концентрация (или плотность в случае чистого жидкого вещества), растворитель, температура и длина волны λ .

3.6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

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

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

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

где χ_m – величина, называемая магнитной восприимчивостью вещества. Поскольку размерности J и H одинаковы, χ_m оказывается безразмерной величиной. Часто вместо восприимчивости единицы объема χ_m пользуются отнесенной к одному киломолю вещества киломолярной (для химически простых веществ – килоатомной) восприимчивостью $\chi_{\text{км}}$. Между значениями этих восприимчивостей имеется соотношение: $\chi_{\text{км}} = \chi_m V_{\text{км}}$, где

$V_{\text{км}}$ – объем киломоля вещества, $\text{м}^3/\text{кмоль}$. В зависимости от знака и величины магнитной восприимчивости все вещества подразделяются на три группы:

1) диамагнетики, у которых $\chi_{\text{м}}$ отрицательна и мала по абсолютной величине ($\chi_{\text{км}} \sim 10^{-8} \div 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кмоль}$);

2) парамагнетики, у которых $\chi_{\text{м}}$ тоже невелика, но положительна ($\chi_{\text{км}} \sim 10^{-7} \div 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кмоль}$);

3) ферромагнетики, у которых $\chi_{\text{м}}$ положительна и достигает очень больших значений ($\chi_{\text{км}} \sim 10^3 \text{ м}^3/\text{кмоль}$). Кроме того, в отличие от диа- и парамагнетиков, для которых $\chi_{\text{м}}$ постоянна, магнитная восприимчивость ферромагнетиков является функцией напряженности магнитного поля.

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

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

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

где μ_0 – магнитная постоянная, её численное значение равно $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$.

Для описания поля в веществе служит следующее уравнение:

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

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

$$H = \frac{B}{\mu_0} - \chi_{\text{м}} H,$$

откуда

$$H = \frac{B}{\mu_0(1 + \chi_{\text{м}})}.$$

Безразмерная величина $\mu = 1 + \chi_{\text{м}}$ называется относительной магнитной проницаемостью вещества. Отметим, что в Гауссовой системе $\mu = 1 + 4\pi\chi_{\text{м}}$.

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

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

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

$$\chi_M = \mu_0 \frac{\rho}{M} \frac{N_A \mu_M^2}{3kT}. \quad (13)$$

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

$$\chi_M = C/T, \quad (14)$$

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

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

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

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)}, \text{ где } \mu_B \text{ – магнетон, Бора } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}.$$

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

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

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

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

Глава 4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

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

1. Энергия молекулярного взаимодействия меньше энергии химического приблизительно на порядок величины.

2. Силы химического средства специфичны, а силы молекулярного притяжения универсальны. Любые атомные системы притягиваются на больших расстояниях. Это обстоятельство следует из того, что все газы конденсируются при достаточно низких температурах.

3. В отличие от химических сил, обладающих насыщенностью, основной тип молекулярных сил характеризуется аддитивностью. Это означает, что энергия взаимодействия двух молекул не зависит от присутствия третьей.

Подобно делению сил химического средства на ковалентные и ионные молекулярные силы делятся на три вида:

- ориентационные силы возникают между молекулами, обладающими асимметрией, за счет электростатического взаимодействия зарядов, имеющихся в молекулах;
- индукционные силы действуют между дипольной молекулой и недипольной в результате поляризации последней в поле, создаваемом дипольной молекулой;
- дисперсионные силы обусловлены специфическим взаимодействием электронов молекул.

4.1. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ И ИНДУКЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ориентационные силы получили своё название в связи с тем, что молекулы должны ориентироваться в пространстве энергетически выгодным образом. Представим две дипольные молекулы. На рис. 28 показана энергетически более выгодная их конфигурация.

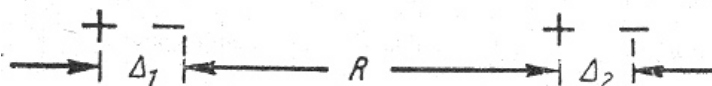


Рис. 28. Две ориентированные дипольные молекулы

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

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

При очень низких температурах, когда энергия притяжения существенно больше kT , произойдет полная ориентация молекул. Тогда, например, взаимодействие молекул, находящихся на одной линии на расстоянии R друг от друга, опишется как взаимодействие зарядов (см. рис. 28):

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

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

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

Величина равная $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ – коэффициент пропорциональности, где

ϵ_0 – электрическая постоянная. По определению $\mu_1 = \Delta_1 e$ и $\mu_2 = \Delta_2 e$, где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты молекул. Тогда

$$U = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (15)$$

Из полученного уравнения видим, что при низких температурах энергия притяжения дипольных молекул обратно пропорциональна кубу расстояния.

Рассмотрим теперь индукционные силы, а затем вернемся к выражению ориентационных сил при высоких температурах. Для простоты проанализируем случай, когда недипольная молекула находится на линии, на которой расположен вектор, характеризующий дипольный момент (рис. 29).

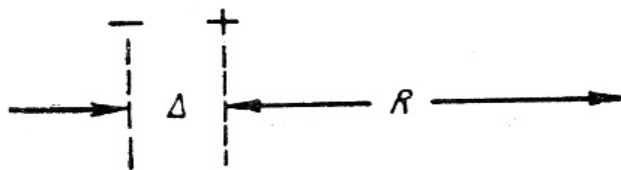


Рис. 29. Схема для расчета напряженности поля диполя

Под влиянием электрического поля, создаваемого дипольной молекулой, в недипольной молекуле возникает вследствие поляризации электронов наведенный момент μ_n , определяемый формулой

$$\mu_n = \alpha E, \quad (16)$$

где α – поляризуемость недипольной молекулы; E – напряженность поля, создаваемого дипольной молекулой на расстоянии R . Из рис. 29 видно, что

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

где μ – дипольный момент молекулы. Следовательно:

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

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

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

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

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

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

где V_1 и V_2 – значения потенциалов поля в точках, где находятся центры тяжести положительного и отрицательного зарядов. Однако $V_1 - V_2 = -E\Delta$, таким образом:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где θ – угол между моментом диполя и направлением поля. Вычисление среднего значения \overline{m} связано с определением вероятности образования угла, лежащего между значениями θ и $d\theta$. Вероятность (обычно её называют геометрической dw_r) иметь такой угол определяется отношением по-

верхности шарового пояса, отвечающего этому углу, ко всей поверхности шара единичного радиуса (рис. 30):

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

Наряду с данной вероятностью необходимо учесть, что энергия взаимодействия U дипольного момента μ с полем зависит от угла θ . Действительно, согласно уравнению (19) $U = -Em$, а учитывая выражение (22), получим $U = -E\mu \cos \theta$. Таким образом, общую вероятность того, что угол будет находиться между θ и $d\theta$, используя закон Больцмана, можно записать в следующем виде:

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

Величину \bar{m} найдем из равенства

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

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

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

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

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

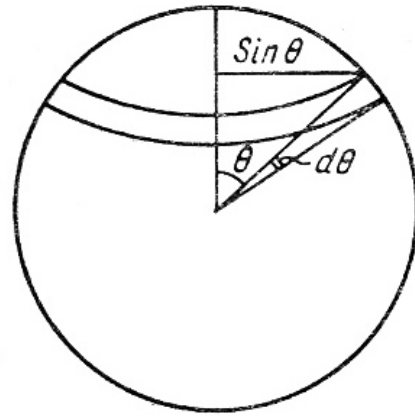


Рис. 30. Схема для расчета геометрической вероятности расположения угла между θ и $d\theta$

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

$$U_{\text{ор}} \approx - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 3kT} \frac{1}{R^6}.$$

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

$$U_{\text{ор}} = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \frac{1}{R^6}. \quad (24)$$

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

4.2. ДИСПЕРСИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (ЭФФЕКТ ЛОНДОНА)

Рассмотрим наиболее простой случай взаимодействия для двух атомов водорода, находящихся на столь большом расстоянии, что электроны остаются в атомных состояниях и не переходят на молекулярные орбиты. В каждом атоме центр тяжести отрицательного заряда совпадает с центром тяжести положительного (ядром). Таким образом, атомы не имеют дипольных моментов. Однако в каждый данный момент времени атомы обладают “мгновенным” дипольным моментом. Система будет обладать более низкой энергией, если эти моменты будут ориентированы в пространстве определенным образом. Так, если в одном атоме электрон находится слева от ядра, то и в другом для уменьшения отталкивания электрону выгоднее тоже быть слева.

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

Ограничимся рассмотрением взаимодействия одинаковых молекул. Энергию теплового движения, препятствующего ориентации при взаимодействии дипольных молекул характеризует kT . Мгновенным электронным моментам мешает ориентироваться их кинетическая энергия, мерой которой, как следует из квантовой механики, может быть потенциал ионизации V . Поэтому вместо kT в уравнение (24) подставим величину V . Мгновенный дипольный момент целесообразно заменить экспериментально определяемой, зависящей от него величиной, которой в рамках модели “мгновенных моментов” будет поляризуемость молекулы. Согласно уравнению (23) дипольная молекула при температуре T имеет эффективную поляризуемость $\alpha = \frac{\mu^2}{3kT}$. Следовательно, молекула с мгновенным дипольным мо-

ментом μ должна иметь поляризуемость $\alpha = \frac{\mu^2}{3V}$. Вместо kT , согласно вышеизложенному, введен потенциал ионизации V .

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

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

Точная формула для одинаковых атомов имеет вид

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

Взаимодействие разных атомов описывается следующей формулой Лондона:

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

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

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

4.3. ОТТАЛКИВАНИЕ И СУММАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

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

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

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

При малых расстояниях между молекулами, когда их электронные оболочки сильно перекрываются, т.е. когда электростатическое отталкивание ядер и электронов становится больше их взаимного притяжения, проявляется действие сил отталкивания. На существование этих сил указывают многие факты, в частности малая сжимаемость жидкостей и твердых тел.

В первом приближении энергия отталкивания молекул может быть выражена уравнением

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

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

Полная энергия взаимодействия между молекулами:

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{от}}$$

или в соответствии с (26) и (27)

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

Это уравнение называется формулой Леннарда – Джонса. Графически данная зависимость соответствует кривым, приведенным на рис. 31. Минимум на суммарной кривой характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия U_0 и равновесное расстояние r_0 между молекулами.

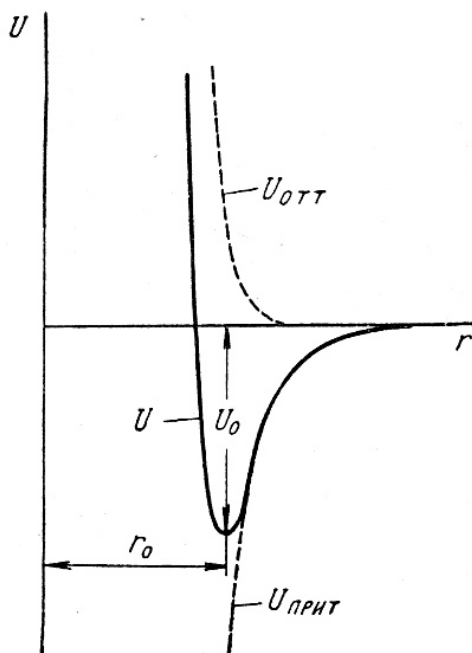


Рис. 31. Кривые потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

4.4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Промежуточной между молекулярными и химическими силами является так называемая водородная связь. В ряде случаев атом водорода связывается не с одним атомом, как это отвечало бы его валентности, а с двумя. Эта связь обусловлена тем, что смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу с уникальными свойствами, которая, если рассматривать её как катион: а) не имеет электронов и поэтому в отличие от остальных катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение; б) обладает ничтожно малым размером (протон в тысячи раз меньше остальных ионов). Таким образом, маленький, положительно заряженный ион водорода способен дать значительную энергию связи с соседними отрицательными ионами, а координа-

ционное число два может определяться геометрическими обстоятельствами (больше двух атомов не могут приблизиться к малому катиону водорода).

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры; поэтому она характерна, прежде всего, для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще меньшей степени для хлора и серы. Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и полимеры. Так, муравьиная кислота как в жидкой, так и в газообразной фазе существует главным образом в виде димера (рис. 32).

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

Прочность димера (рис. 32) определяется двумя водородными связями, осуществляемыми каждым атомом водорода с кислородом “чужой” молекулы. Такие связи относятся к случаю межмолекулярной водородной связи. В то же время встречается водородная связь, которая объединяет части одной и той же молекулы, т.е. является внутримолекулярной. На рис. 33 показан типичный случай такой связи в молекуле ортонитрофенола, вследствие чего образуется второе кольцо, что характерно для многих органических веществ.

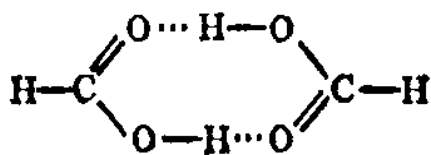


Рис. 32. Структура димера муравьиной кислоты

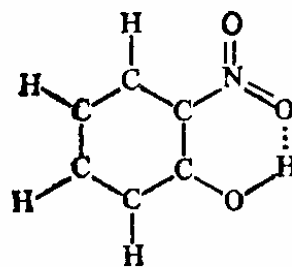


Рис. 33. Внутренняя водородная связь в молекуле ортонитрофенола

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

Глава 5. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

5.1. СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

Отправной точкой при рассмотрении твердых веществ является строго упорядоченная структура совершенных кристаллов, а при изучении газов – полностью хаотическое распределение частиц в идеальном газе. При изучении жидкостей исходят из их промежуточного строения. Подобно газам жидкости принимают форму того сосуда, в котором находятся, т.е. обладают текучестью. Однако по своим свойствам и строению жидкости гораздо ближе стоят к твердым телам, чем к газам, особенно при температурах, близких к температуре плавления. Такое заключение вытекает из сравнения их свойств.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$g(r) = \rho(r)/\rho_0,$$

где ρ_0 – среднее число частиц в единице объема ($\rho_0 = N_A/V$; N_A – число Авогадро, V – атомный объем). Зависимость функции $4\pi r^2 R(r)$ от r (или $4\pi r^2 \rho(r)$ от r) представляют графически. На рис. 34 изображено атомное распределение для жидкого цинка. Площадь пика, соответствующая первому максимуму, отвечает среднему координационному числу в жидкости.

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

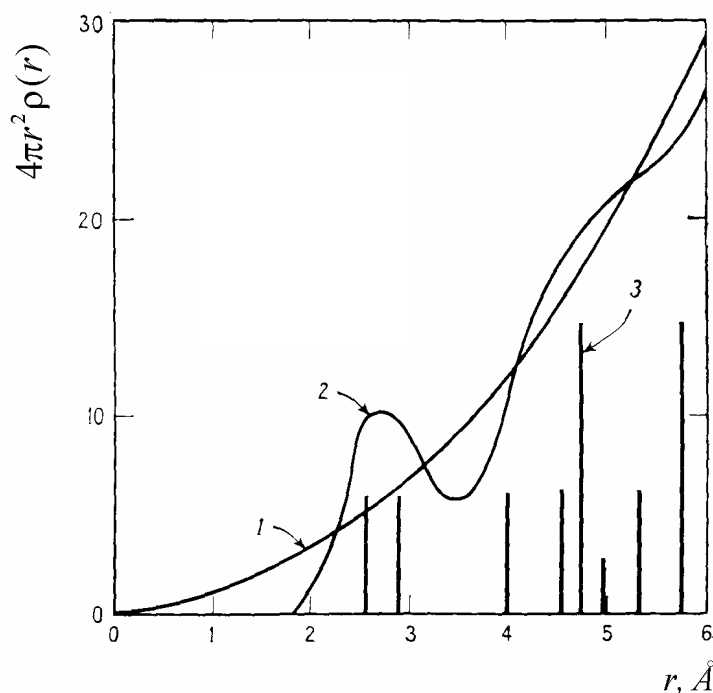


Рис. 34. Атомное распределение в жидком цинке от любой частицы, взятой за центральную: 1 – газ; 2 – жидкость; 3 – твердое

5.2. ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ

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

В жидких чистых металлах межчастичная связь осуществляется коллективизированными валентными электронами. Эта связь, как и Ван-дер-ваальсова связь, ненаправлена и ненасыщена. Металлические ионы, составляющие расплав, сферически симметричны, так как имеют структуру

внешних электронных оболочек, аналогичную структуре оболочек атомов благородных газов. Подобное отождествление структуры сжиженных инертных газов и жидких металлов может быть оправдано лишь при относительно больших перегревах металлов над точкой плавления. При небольших же перегревах можно предположить, что жидкие металлы ближе по своей структуре к кристаллическому состоянию, но в то же время имеют и свои характерные особенности.

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

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

Все металлы, независимо от их структуры в твердом состоянии, в жидком состоянии имеют сходное (но не аналогичное) строение, выражающееся в примерно одинаковом характере кривых радиального распределения атомной плотности $4\pi r^2 \rho(r)$ (как показано на рис. 34). Радиус первой координационной сферы в жидких металлах равен межатомному расстоянию при плотнейшей упаковке атомов, причем величина первого координационного числа лежит в пределах 8 – 12, средний радиус взаимодействия в расплавах равен трем межатомным расстояниям. При переходе в жидкое состояние различных металлов, резко отличающихся по структуре и свойствам в твердом состоянии, происходит своего рода усреднение характера расположения атомов и не наблюдается резкого различия в строении их жидкости.

5.3. СТРОЕНИЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Из жидких тел для неорганической химии наибольший интерес представляет вода. Важную роль в структуре воды и льда играют водородные связи. На рис. 35 показан фрагмент структуры льда.

Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами; между ними располагаются атомы водорода; два из них соединены с данным атомом кислорода полярной ковалентной связью, два других – водородной связью, т.е. входят в состав двух других молекул H_2O . Создается ажурная структура, далекая от плотной упаковки. Отсюда небольшая плотность и значительная рыхлость льда. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 10 %); это несколько сближает молекулы, поэтому вода немного плотнее льда. Нагревание воды, с одной стороны, приводит к её расширению, т.е. к увеличению объема, с другой стороны, оно вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшение объема. В результате плотность воды проходит через максимум (при 4 °С).

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

Наличие элементов кристаллической структуры наряду со значительной величиной дипольного момента молекулы H_2O обуславливает очень большое значение диэлектрической проницаемости воды (при 25 °С она равна 79,5). Таким образом, взаимодействие между заряженными частицами в водной среде приблизительно в 80 раз слабее, чем в пустоте. Благодаря этому все ионные соединения в водных растворах диссоциируют. В отличие от других растворителей с меньшим значением диэлектриче-

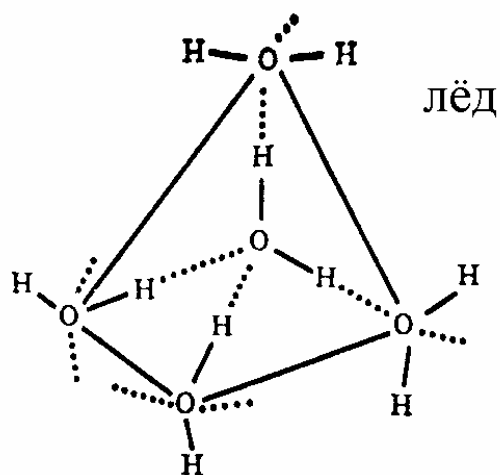


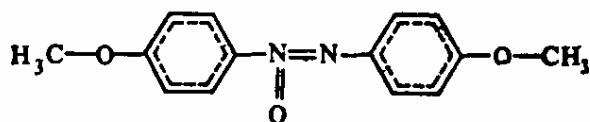
Рис. 35. Окружение молекулы воды в структуре льда

ской проницаемости диссоциация в водной среде является практически полной. В водном растворе диссоциируют на ионы также многие соединения с полярной связью в молекулах.

5.4. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

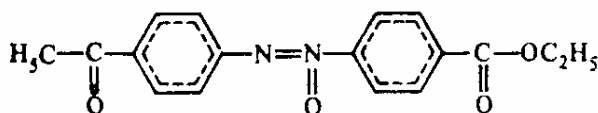
Известно много веществ, которые в жидком состоянии обладают анизотропностью, т.е. зависимостью свойств от направления. Такие вещества называют жидкими кристаллами. Своеобразие структуры жидких кристаллов проявляется в том, что образующие их частицы могут свободно перемещаться друг относительно друга, при этом их ориентация сохраняется.

Молекулы жидких кристаллов имеют удлиненную линейную форму, что позволяет в жидком состоянии сохранять дальний порядок (рис. 36, 37).



n-азоксианизол

а)



этиловый эфир *n*-азоксибензойной кислоты

б)

Рис. 36. Различные типы жидких кристаллов:
а – нематический (нитеобразный), б – смектический

Частицы или располагаются таким образом, что их оси ориентированы нитеобразно в одном направлении, или размещены в параллельных слоях, внутри которых движение частиц разупорядочено. Первый тип жидких кристаллов называют нематическим, или нитеобразным (название происходит от греческого слова "иглы" или "игольчатые кристаллы" – рис. 36,а), второй – смектическим (название происходит от греческого сло-

ва "мыльный", т.к. впервые они были обнаружены среди мыл – рис. 36,б). Холестерические жидкие кристаллы (впервые обнаружены среди производных холестерина, причем сам холестерин не является жидким кристаллом). Вещества этого типа оптически активные и термоактивные. Жидкокристаллическое состояние реализуется, например, при растворении в воде ацетата холестерина, олеатов калия и аммония, а также других веществ, как правило, органической природы, молекулы которых имеют нитеобразную структуру. Жидкокристаллическое состояние может возникать и при растворении некоторых кристаллических веществ (лиотропные жидкие кристаллы).

Многие жидкие кристаллы существуют в определенном температурном интервале (термотропные): ниже определенной температуры существует твердый кристалл, выше – изотропная жидкость. Жидкие кристаллы являются промежуточными между жидкостями и кристаллами по степени молекулярной упорядоченности. Свойствами жидких кристаллов являются: оптическая активность, двулучепреломление, быстрое реагирование на изменение температуры, внешнего электрического и магнитного полей, механических напряжений, часто – с изменением цвета. Они находят очень широкое применение в цветных дисплеях, термометрах, буквенно-цифровых индикаторах и других устройствах записи и хранения информации.

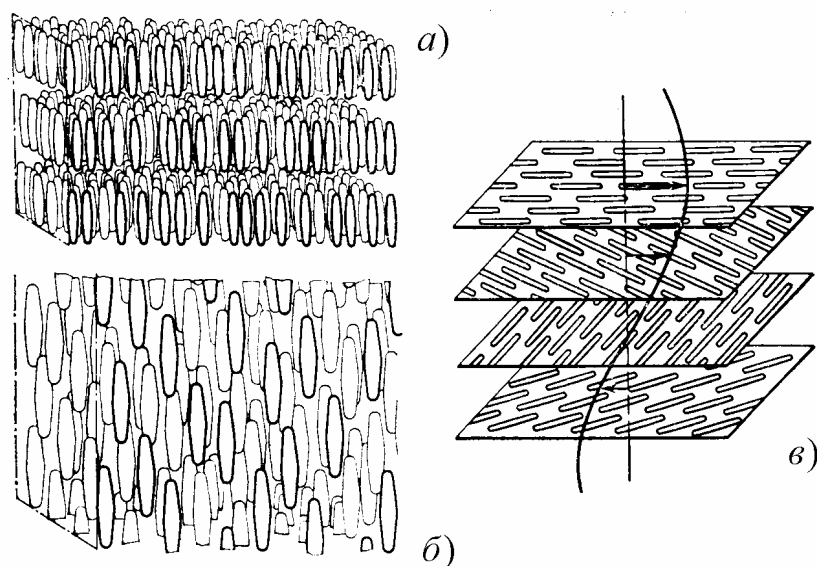


Рис. 37. Типы структур жидкокристаллических состояний:
а – смектический, б – нематический, в – холестерический

5.5. АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

Аморфные вещества по макроскопическим признакам относятся к твердым, но не имеют кристаллической решетки. Отличительной особенностью этих веществ является то, что они обладают изотропностью, т.е., подобно жидкости, одинаковыми значениями данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. По структуре аморфное состояние эквивалентно жидкому (т.е. имеет ближний порядок), а по характеру теплового движения – кристаллическому, частицы колеблются вокруг равновесных положений, но нет непрерывного перемешивания атомов и молекул, как в жидкостях. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств. Если кристаллическое вещество имеет точку плавления $T_{пл}$, при которой происходит изменение свойств (рис. 38,а), то аморфное характеризуется интервалом размягчения $T_a - T_b$ и непрерывным изменением свойств (рис. 38,б). Этот интервал в зависимости от природы вещества может иметь величину порядка десятков и даже сотен градусов.

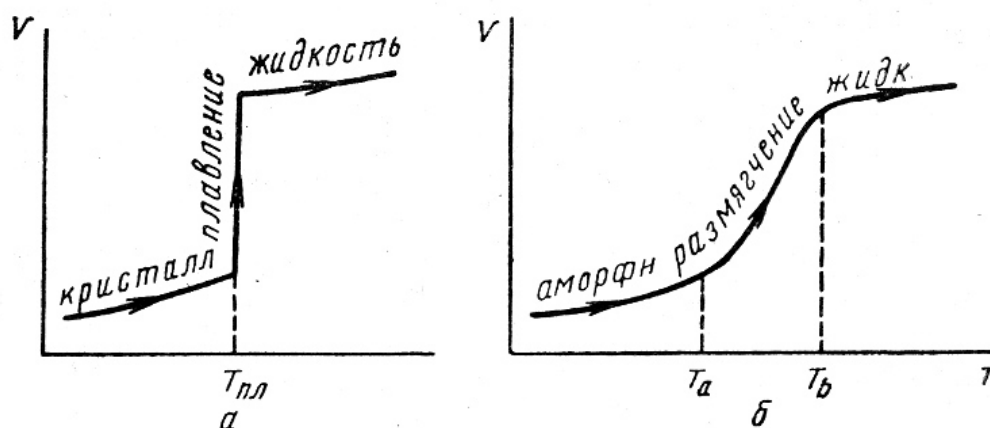


Рис. 38. Изменение объема при нагревании кристаллических (а) и аморфных (б) веществ

Часто аморфные и кристаллические формы – это различные состояния одного и того же вещества (например, кристаллический кварц и кварцевое стекло). Однако многие аморфные вещества, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удастся. Полимеры

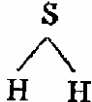
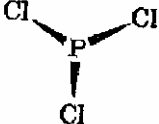
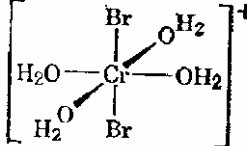
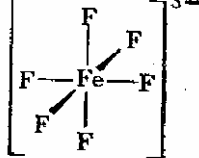
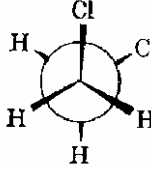
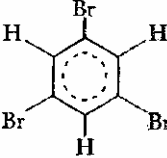
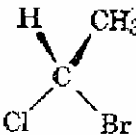
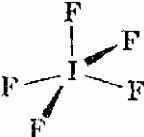
отличаются от обычных аморфных тел тем, что образуются из соответствующих жидкостей (мономеров) не в результате понижения температуры, а в результате химического соединения молекул.

В отличие от жидкостей, в аморфном веществе обмен местами между соседними частицами практически не происходит. Большая вязкость расплавов затрудняет движение и переориентировку молекул, что препятствует образованию зародышей твердой фазы. Поэтому при быстром охлаждении жидкостей (расплавов) они затвердевают не в кристаллическом, а в аморфном состоянии. Так как типичными аморфными телами являются силикатные стекла, то часто аморфное состояние называют стеклообразным.


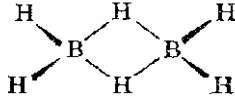


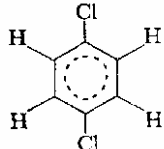
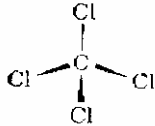
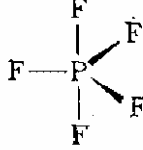
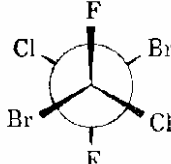
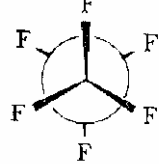
Отметим, что аморфно затвердевать могут и обычно кристаллизующиеся жидкости, если их охлаждать с большой скоростью. В этом случае вязкость переохлажденной жидкости за очень малый промежуток времени достигает значения $\sim 10^{12}$ Па с и поэтому она переходит из жидкого в аморфное состояние. При скоростях охлаждения $10^5 - 10^6$ К/с и выше удастся получить в аморфном состоянии некоторые металлы (Ni, Pd) и многие сплавы металлов (Mn, Fe, Co, Ni и др.) с металлоидами (B, C, N, P).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

В следующих заданиях необходимо классифицировать указанные молекулы по точечным группам Шёнфлиса.

№ п/п	Химическая формула; примечания	Структурная формула
1	H_2S	
2	PCl_3	
3	<i>транс</i> - $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (атомами Н пренебречь)	
4	FeF_6^{3-}	
5	гош- $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	
6	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ (1,3,5-трибромбензол)	
7	$\text{CHClBr}(\text{CH}_3)$	
8	IF_5	

Окончание таблицы

№ п/п	Химическая формула; примечания	Структурная формула
9	C_6H_{12} (циклогексан)	
10	B_2H_6	
11	N_2	$N \equiv N$
12	$C_{10}H_8$ (нафталин)	 <p>(плоская)</p>
13	C_5H_8 (спиропентан)	 <p>(треугольники, перпендикулярные друг другу)</p>
14	$C_6H_4Cl_2$ (<i>n</i> -дихлорбензол)	
15	CCl_4	
16	PF_5	
17	<i>транс</i> -CFClBr CFClBr	
18	HCN	$H - C \equiv N$
19	C_2F_6	

Решить задачи

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

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

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

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

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

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

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

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

Определить поляризуемость и постоянный дипольный момент.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Учение о строении вещества широко используется в других областях естествознания, таких как астрофизика, материаловедение, биология, а также в промышленности и сельском хозяйстве.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Асланов Л.А.* Структуры веществ. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 158 с.
2. *Верещагин А.Н.* Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980. – 308 с.
3. *Даниэльс Ф., Олберти Ф.* Физическая химия. 4-е изд. – М.: Мир, 1978. – 648 с.
4. *Зоркий П.М.* Симметрия молекул и кристаллических структур. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 231 с.
5. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. – 311 с.
6. *Карапетьянуц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Высш. шк., 1970. – 312 с.
7. *Краснов К.С.* Молекулы и химическая связь: Учеб. пособие. 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1984. – 275 с.
8. *Крокстон К., Клив А.* Физика жидкого состояния. – М.: Мир, 1978. – 400 с.
9. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул (электронные оболочки). – М.: Высш. шк., 1979. – 407 с.
10. *Симкин Б.Я., Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н.* Задачи по теории строения молекул. – Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 146 с.
11. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высш. шк., 1980. – 328 с.
12. *Татевский В.М.* Строение молекул и физико-химические свойства молекул и веществ. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 238 с.
13. *Харгиттаи И., Харгиттаи М.* Симметрия глазами химика. – М.: Мир, 1989. – 494 с.
14. *Эткинс П.* Физическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 584 с.; Т. 2. – 584 с.

Учебное издание

КУХТИН Борис Александрович
ЛОБКО Владимир Николаевич

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

Редактор И.А. Арефьева
Компьютерная верстка Е.Г. Радченко

ЛР № 020275. Подписано в печать 06.06.03.

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.

Печать офсетная. Усл. печ.л. 4,42. Уч.-изд. л. 4,62. Тираж 100 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.