

ГЛАВА 3

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

3.1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В зависимости от расстояния между частицами, составляющими вещество, и от характера и энергии взаимодействия между ними вещество может находиться в одном из трех агрегатных состояний: в твердом, жидком и газообразном.

При достаточно низкой температуре вещество находится в твердом состоянии*. Расстояния между частицами кристаллического вещества составляют порядка размера самих частиц. Средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. Движение частиц, составляющих кристаллы, весьма ограничено. Силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных положений. Этим объясняется наличие у кристаллических тел собственной формы и объема и большое сопротивление сдвигу.

При плавлении твердые вещества переходят в жидкость. По структуре жидкое вещество отличается от кристаллического тем, что не все частицы находятся друг от друга на тех же расстояниях, что и в кристаллах, часть молекул отдалена друг от друга на большие расстояния. Средняя кинетическая энергия частиц для веществ в жидком состоянии примерно равна их средней потенциальной энергии.

* Исключением является гелий, который при атмосферном давлении остается жидким даже при 0 К.

Твердое и жидкое состояния часто принято объединять общим термином - *конденсированное состояние*.

При испарении (кипении) жидкое вещество переходит в газообразное состояние. В этом состоянии частицы находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры, поэтому силы взаимодействия между ними очень малы и частицы могут свободно перемещаться. Если в кристалле все частицы образуют единый агрегат, а в жидкости много крупных агрегатов, то в газах могут встречаться лишь частицы, состоящие из 2-5 молекул, причем их число сравнительно невелико. Средняя кинетическая энергия частиц газа значительно больше их средней потенциальной энергии, поэтому силы притяжения между ними недостаточны для того, чтобы удержать их друг возле друга.

Если газу сообщить столь большую энергию, что от его молекул начинают отрываться электроны, то в предоставленном ему пространстве будут накапливаться положительно и отрицательно заряженные частицы. Происходит *термическая ионизация*, и газ переходит в *плазменное состояние* (плазма - смесь атомных ядер, электронов и положительно заряженных ионов). В таком состоянии газ становится проводником электричества. Между плазмой и газом нет резкого различия. Но оно возникает, как только вещество попадает в электрическое или магнитное поле, в этом случае движение частиц в плазме становится упорядоченным.

При изучении свойств различных веществ наряду с внутримолекулярными взаимодействиями, обусловленными действием валентных (химических) сил и характеризующимися насыщенностью, большими энергетическими эффектами и специфичностью, следует учитывать и взаимодействие между молекулами вещества. При расширении газов, конденсации, адсорбции, растворении и во многих других процессах

проявляется действие именно этих сил.

Межмолекулярное взаимодействие отличается от химического тем, что оно проявляется на значительно больших расстояниях и характеризуется отсутствием насыщенности и специфичности, небольшими энергиями.

Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электрическую природу. Они характеризуют электростатическое притяжение или отталкивание, возникающее между полярными молекулами и неполярными, в которых возникают диполи под действием внешних факторов. Такие силы называют *силами Ван-дер-Ваальса* (в честь ученого, который предложил уравнение состояния газа, учитывающее межмолекулярное взаимодействие).

На сравнительно больших расстояниях между молекулами, когда их электронные оболочки не перекрываются, проявляется только действие сил притяжения. Если молекулы полярны, то возникает электростатическое взаимодействие их друг с другом, называемое *ориентационным*. Оно тем значительнее, чем больше дипольный момент молекул. Повышение температуры ослабляет это взаимодействие, так как тепловое движение нарушает взаимную ориентацию молекул. Притяжение полярных молекул быстро уменьшается с расстоянием между ними. Теория (В. Кеезом, 1912 г.) дает следующее соотношение для энергии ориентационного взаимодействия между двумя одинаковыми полярными молекулами:

$$U_{ор} = -2\mu^4 N_A / (3RTr^6), \quad (1.62)$$

где μ - дипольный момент молекулы; N_A - число Авогадро; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; r - расстояние между двумя взаимодействующими молекулами.

Это соотношение выполняется вполне точно для условий высоких температур и небольших давлений, когда расстояние между диполями значительно больше длины диполя. неполярные молекулы, попав в поле соседних полярных частиц (молекул, ионов), поляризуются, в них возникает индуцированный дипольный момент. Взаимодействие индуцированных диполей тем значительнее, чем легче деформируется молекула. Энергия взаимодействия таких молекул возрастает с увеличением дипольного момента и быстро уменьшается с ростом расстояния r между ними, но от температуры не зависит, так как наведение диполей происходит при любом пространственном расположении молекул. Теория (Дебай, 1920 г.) дает для энергии *индукционного* взаимодействия между двумя одинаковыми полярными молекулами следующее соотношение:

$$U_{инд} = -2\alpha\mu^2/r^6 \quad (1.63)$$

где α - поляризуемость молекулы.

Энергия межмолекулярного притяжения не ограничивается слагаемыми $U_{ср}$, $U_{инд}$. Для таких неполярных веществ, как Ne и Ar, оба этих слагаемых равны нулю, тем не менее благородные газы сжижаются, что свидетельствует о наличии еще одной составляющей межмолекулярных сил.

Эта составляющая связана с движением электронов в молекулах. Систему электрон - ядро можно рассматривать как диполь, отрицательный полюс которого (электрон) быстро перемещается. В молекулах, находящихся на небольшом расстоянии друг от друга, движение электронов становится в известной мере согласованным, так что диполи «ядро-электрон» оказываются часто обращенными друг к другу противоположно заряженными полюсами. Это обуславливает притяжение молекул. Данное взаимодействие называют *дисперсионным* (это название связано с тем, что колебания электрических зарядов вызывают дисперсию света - различное преломление лучей света, имеющих разные длины волн). Теория

дисперсионного взаимодействия была разработана Лондоном в 1930 г. Дисперсионные силы действуют между частицами любого вещества. Энергия дисперсионного взаимодействия между двумя одинаковыми частицами приближенно выражается уравнением

$$U_{\text{дисп}} = -3hv_0\alpha^2/4r^6, \quad (1.64)$$

где h - постоянная Планка; ν_0 - частота колебаний молекулы, отвечающая нулевой энергии частицы E_0 , т. е. энергии при $T = 0$ (нулевая энергия колеблющейся частицы выражается соотношением $E_0 = h\nu_0/2$); α - поляризуемость частицы, величину $h\nu_0$ приближенно можно считать равной энергии ионизации.

Кроме сил притяжения между молекулами действуют силы отталкивания. Энергия отталкивания приблизительно пропорциональна r^{-12} . Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия описывается соотношением

$$U = -n/r^6 + m/r^{12}, \quad (1.65)$$

где m и n - постоянные, зависящие от природы вещества.

Уравнение (1.65) называется *формулой Леннарда-Джонса* (1924 г.).

Энергия межмолекулярного взаимодействия составляет, как правило, 8-16 кДж/моль. Вклад индукционного взаимодействия обычно невелик.

3.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Общее представление о строении кристаллов. Понятие «кристалл» ассоциируется с представлением о многограннике определенной формы. Однако кристаллические вещества характеризуются не только этим признаком. Основной особенностью кристаллических тел является их *анизотропия*, или *векториальность свойств* - неодинаковость свойств кристалла (прочность на разрыв, теплопроводность, сжимаемость и др.) в разных направлениях.

Кратко остановимся на некоторых сведениях о форме кристаллов. Форму кристаллов изучает геометрическая кристаллография. Эта отрасль знания начала развиваться в XVIII в. В ее основе лежат два закона: закон постоянства двугранных углов и закон целых чисел.

Согласно первому закону, открытому в 1783 г. Роме де Л'Илем (Франция), во всех кристаллах одного и того же вещества углы между соответственными гранями равны. Например, в кристаллах хлорида натрия углы между гранями равны 90° . Закон постоянства углов не означает, что кристаллы одного и того же вещества всегда имеют одну и ту же форму. Так, кристаллы кварца (рис. 1.66) различны по форме, хотя углы между соответственными гранями, например a и b или b и c , у них одинаковы.

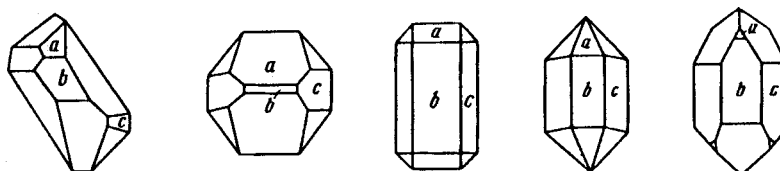


Рис. 1.66. Формы кристаллов кварца

Для описания строения кристалла в кристаллографии пользуются специальными системами координат. В качестве осей координат берут оси симметрии (см. ниже), а если таковые отсутствуют, проводят оси координат параллельно ребрам кристалла. Начало координат делит пополам участки осей, находящиеся внутри кристалла.

Кристаллографические системы координат часто бывают непрямоугольными.

Согласно закону целых чисел, открытому в 1784 г. Гаюи (Франция), грани кристалла всегда ориентированы в пространстве так, что отрезки, отсекаемые на трех координатных осях кристалла одной гранью, относятся к отрезкам, отсекаемым на тех же осях другой гранью, как целые числа. Гаюи объяснил этот закон тем, что кристаллы построены из частиц, имеющих форму многогранников. Рис. 1.67*a* иллюстрирует образование грани кристалла, состоящего из кубиков, а на рис. 1.67*б* показано, что две грани CB и CB' построенного из кубиков кристалла могут отсекать на оси z отрезки OC и OC' , относящиеся друг к другу как 2:1.

Частицы, из которых состоят кристаллы, - атомы, ионы или молекулы - располагаются в пространстве в правильном порядке, образуя *кристаллическую решетку*, которая состоит из элементарных ячеек, имеющих форму параллелепипедов. На законе целых чисел основана система обозначений граней кристаллов. Для каждой грани пишут набор обратных значений длин отрезков, отсекаемых ею на осях x , y и z . Эти длины характеризуют целыми относительными значениями, выраженными как отношения длин отрезков к величинам, пропорциональным периодам кристаллической решетки (периоды решетки соответствуют ребрам элементарной ячейки-параллелепипеда). Такие обозначения называют *кристаллографическими индексами* граней, или *индексами Миллера* (1829 г.). На рис. 1.68 показаны индексы Миллера для граней кубических и октаэдрических кристаллов (знак минус пишут над цифрой).

Несмотря на многообразие форм кристаллов, их можно строго и однозначно классифицировать. Систематизация форм кристаллов была введена русским академиком А. В. Гадолиным (1867 г.); она основана на особенностях симметрии кристаллов.

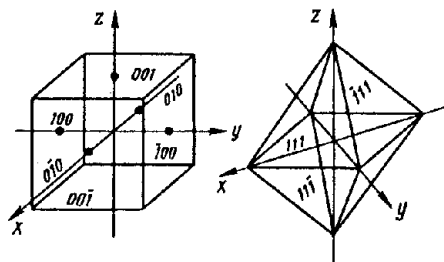
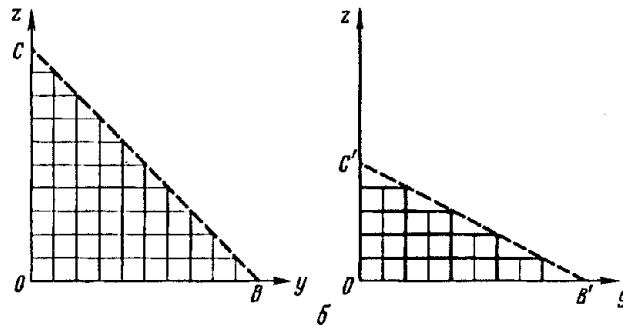
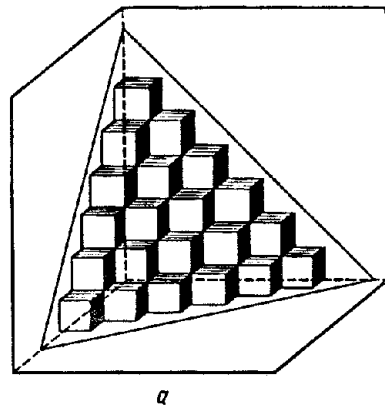


Рис. 1.67. Иллюстрация закона целых чисел: *a* - формирование грани октаэдрического кристалла, построенного из ячеек, имеющих форму куба; *б* - проекции граней на координатной оси

Рис. 1.68. Кристаллографические индексы граней кубического и октаэдрического кристаллов

Симметричные геометрические фигуры обладают одним или несколькими элементами симметрии: центром, осями или плоскостями симметрии. *Центром симметрии* *C* называют точку, делящую пополам всякую проходящую через нее прямую, проведенную до пересечения с гранями фигуры (рис. 1.69). *Плоскость симметрии* делит фигуру на две части, каждая из которых является зеркальным изображением другой. *Осью симметрии* называют линию, при повороте вокруг которой на 360° фигура совпадает сама с собой *n* раз. Число *n* называется *порядком оси*. Различают оси второго, третьего и т. д. порядков (оси первого порядка не рассматриваются, ими обладает всякая фигура - поворот на 360° вокруг любой линии приводит к совмещению).

Возможны 32 группы симметрии кристаллических форм, каждая из которых характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии. Сейчас известны кристаллы всех 32 групп симметрии (во времена А. В. Гадолина было известно около 20 групп).

Все группы симметрии кристаллов подразделяются на три категории: низшую, среднюю и высшую. Кристаллы низшей категории не имеют осей высшего порядка (выше второго), для средней категории характерна одна ось высшего порядка, для высшей - несколько таких осей.

Категории делятся на кристаллические системы, или *сингонии*. Низшая категория включает три сингонии: *триклинную*, *моноклинную* и *ромбическую*. В кристаллах триклинной сингонии нет ни осей, ни плоскостей симметрии, может отсутствовать (но необязательно) и центр симметрии. Примерами веществ, кристаллизующихся в триклинной системе, являются $K_2Cr_2O_7$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Моноклинные кристаллы ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, винная кислота $C_4H_6O_6$ и др.) имеют ось и плоскость симметрии, однако они не могут иметь несколько осей или плоскостей симметрии. Для ромбической системы ($BaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и др.) характерно наличие нескольких элементов симметрии - нескольких осей или плоскостей.

Средняя категория включает три сингонии, которые называются по типу главной оси (ось высшего порядка): *тригональная* [имеется ось третьего порядка, примеры - кальцит $CaCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$], *тетрагональная* (имеется ось четвертого порядка, примеры - SnO_2 , $CaWO_4$, $PbMoO_4$) и *гексагональная* (имеется ось шестого порядка, примеры - кварц SiO_2 , KNO_3).

Высшая категория имеет только одну сингонию - *кубическую*. Кристаллы этой сингонии (CaF_2 , $NaCl$, $NaClO_3$) имеют несколько осей высшего порядка. На рис. 1.70 приведены примеры кристаллов, принадлежащих к указанным сингониям.

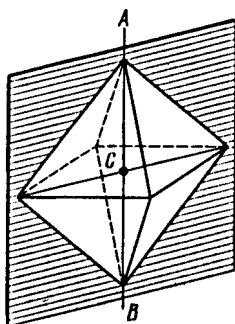


Рис. 1.69. Элементы симметрии октаэдра: центр симметрии C , ось симметрии AB ($n = 4$), плоскость симметрии (заштрихована). Октаэдр имеет также другие оси и плоскости симметрии (на рисунке не показаны)

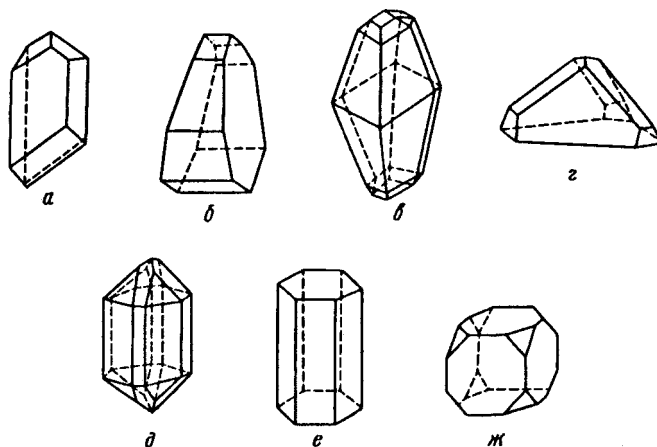


Рис. 1.70. Кристаллы различных сингоний .

Низшая категория, сингоний: *a* - триклинная (кислый виннокислый стронций $\text{Sr}[\text{COON}(\text{CHON})_2\text{COO}]_2$); *b* - моноклинная (молочный сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$); *v* - ромбическая (сера); средняя категория, сингоний: *z* - тригональная (тригидрат периодата натрия $\text{NaIO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$); *d* - тетрагональная (касситерит SnO_2); *e* - гексагональная (нефелин NaAlSiO_4); высшая категория: *ж* - кубическая сингония (каменная соль NaCl)

Необходимым условием для образования кристаллов высокой симметрии является симметричность составляющих их частиц. Большинство молекул, в частности органических, несимметрично, поэтому кристаллы высокой симметрии составляют лишь небольшую долю от общего числа известных.

Одно и то же вещество может иметь различные кристаллические формы, которые отличаются по внутреннему строению, а значит, и по физико-химическим свойствам. Такое явление называется *полиморфизмом*. Например, ярко-красный иодид ртути HgI_2 , образующий при нормальных условиях кристаллы тетрагональной сингоний, при 131°C превращается в ярко-желтую ромбическую форму.

Нередко также наблюдается явление *изоморфизма* - два разных по природе вещества образуют кристаллы одинаковой структуры. Такие вещества могут замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы. Примером изоморфных веществ являются алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Смешанные кристаллы являются совершенно однородными смесями твердых веществ - это *твердые растворы замещения*. Поэтому можно сказать, что изоморфизм - это способность образовывать твердые растворы замещения.

Квасцы иллюстрируют наиболее совершенный изоморфизм, когда изоморфные вещества родственны одновременно по химическому составу, по типу химической связи, по форме кристаллов, по структуре, по валентности элементов, по размерам замещающих друг друга частиц. При соблюдении не всех признаков сходства соединений изоморфизм считается несовершенным (что проявляется в ограниченной смешиваемости) или же вообще отсутствует. Так, несовершенен изоморфизм соединений SrSO_4 и $\text{K}[\text{BF}_4]$. Вещества NaCl и KCl неизоморфны, хотя и тип связи, и химический состав, и форма кристаллов, и строение их тождественны (сказывается различие в радиусах Na^+ и K^+). Из-за различия атомных радиусов и типа химической связи неизоморфны также CuCl и CuZn , кристаллы которых имеют одинаковую структуру и одинаковую форму. Хотя $r(\text{Na}^+) \approx r(\text{Cu}^+)$, однако NaCl и CuCl также неизоморфны; сходство нарушено значительным различием поляризационных свойств катионов.

2. Исследование структуры кристаллов. Правильная форма кристаллов обусловлена упорядоченным расположением составляющих их частиц - атомов, ионов или молекул. Как указано выше, это расположение может быть представлено в виде кристаллической решетки - пространственного каркаса, образованного пересекающимися друг с другом плоскостями. В точках пересечения трех плоскостей (узлах решетки) лежат центры частиц, образующих кристалл. Такие представления о строении кристаллических тел высказывались давно многими исследователями, в частности М. В. Ломоносов использовал их для объяснения свойств селитры. Однако экспериментально исследовать внутреннюю структуру кристаллов удалось только в XX столетии, после того как в 1912 г. Лауэ, Фридрих и Книппинг (Германия) открыли явление дифракции рентгеновских лучей, на котором основан метод рентгеноструктурного анализа.

Длины волн рентгеновских лучей имеют тот же порядок величины, что и размеры атомов, поэтому кристалл, состоящий из упорядоченно расположенных частиц, представляет естественную дифракционную решетку для рентгеновских лучей.

Рассмотрим прохождение через кристалл пучка рентгеновских лучей с длиной волны λ (рис. 1.71). Ввиду значительной проникающей способности рентгеновского излучения большая часть его проходит через кристалл. Некоторая доля излучения отражается от плоскостей, в которых расположены атомы, составляющие кристаллическую решетку

(атомные плоскости p_1, p_2, p_3, p_4). Отраженные лучи интерферируют друг с другом, в результате чего происходит их взаимное усиление или погашение. Очевидно, что результат интерференции зависит от разности хода δ лучей, отраженных от соседних параллельных плоскостей. Усиление излучения происходит в том случае, когда δ равно целому числу длин волн, тогда отраженные волны находятся в одинаковой фазе. Как видно из рис. 1.71, луч S_1 ,

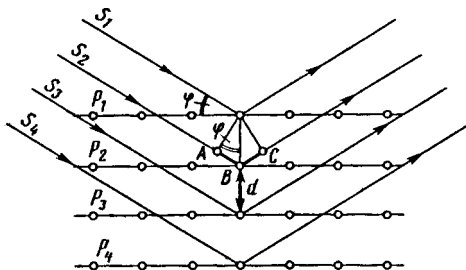


Рис. 1.71. К выводу уравнения Брегга-Вульфа

отраженный от плоскости атомов p_1 , проходит меньший путь, чем луч S_2 , отраженный от соседней плоскости p_2 ; разность этих путей равна сумме длин отрезков AB и BC . Поскольку $AB = BC = d \sin \varphi$, то $\delta = 2d \sin \varphi$ (где d - расстояние между плоскостями отражения, φ - угол, образуемый падающим лучом и плоскостью). Усиление отраженного излучения происходит при условии

$$n\lambda = 2d \sin \varphi \quad (n - \text{целое число}). \quad (1.66)$$

Уравнение (1.66), выведенное одновременно и независимо в 1913 г. Брэггом (Англия) и Ю. В. Вульфом (Россия), является основным соотношением, используемым для определения строения кристаллов.

Если кристалл ориентирован по отношению к падающему на него рентгеновскому лучу так, что выполняется соотношение (1.66), то имеет место отражение лучей. Если же условие (1.66) не соблюдается, то отражения не происходит. Так, при δ , равном $\frac{1}{2}\lambda$, лучи, отраженные от соседних плоскостей p_1 и p_2 , находятся в противофазе и взаимно погашаются; если $\delta = \frac{1}{4}\lambda$, то луч, отраженный от плоскости p_1 , погашается лучом, идущим от плоскости p_3 , и т. д.

Разумеется, через атомы в кристаллической решётке можно провести очень много плоскостей. Однако плотность заполнения многих плоскостей атомами невелика, поэтому отражение от них будет слабым; только от немногих плоскостей достигается яркое отражение. Интенсивность отраженных лучей неодинакова и зависит от числа атомов, приходящихся на единицу площади плоскости отражения, а также от рассеивающей способности атомов данного вида.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов часто проводят методом вращения образца. По этому методу кристалл закрепляют на стержне в центре цилиндрической камеры, на внутренней стенке которой имеется фотографическая пленка (рис. 1.72). Кристалл приводят во вращение. Сбоку в камеру направляют через диафрагму рентгеновский луч так, чтобы он падал перпендикулярно оси вращения.

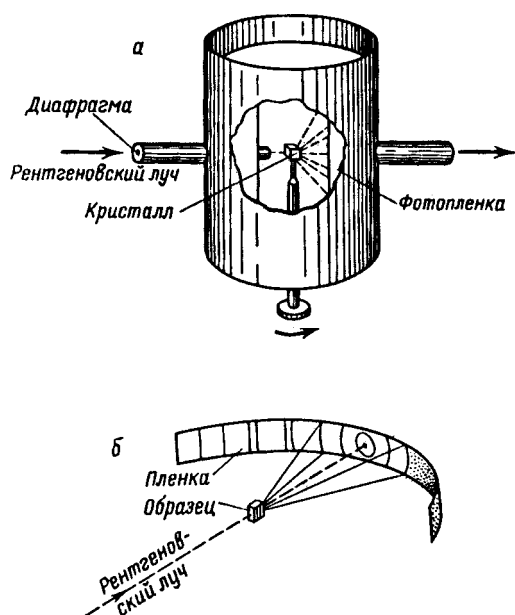


Рис. 1.72. Схема выполнения рентгеноструктурного анализа кристаллов по методу вращения образца (а) и по методу Дебая - Шеррера (б)

При тех положениях кристалла, при которых выполняется соотношение (1.66), происходит отражение рентгеновского луча. Отраженные лучи регистрируют фотопленкой. Таким образом получают рентгенограмму, состоящую из рядов точек, которые являются следами отраженных лучей.

Наиболее простым способом расшифровки рентгенограмм является метод проб и ошибок. Исследуемому веществу приписывают определенную структуру и по соотношению (1.66) рассчитывают его рентгенограмму (набор значений межатомных расстояний), которую сравнивают с экспериментальной. Если рассчитанная и экспериментальная рентгенограммы совпадают, то структура предложена правильно, если не совпадают, анализ повторяют, предположив другую структуру. Естественно, что данный метод применим лишь в тех случаях, когда структура вещества достаточно проста и ее можно «угадать». Для установления сложных структур используют иные приемы, расшифровка рентгенограмм во многих случаях представляет собой сложную задачу, и проводимые при этом расчеты обычно очень трудоемки (в настоящее время их проводят с помощью ЭВМ).

Для исследования структуры веществ, для которых трудно получить сравнительно большие кристаллы, применяют *метод порошка (метод Дебая - Шеррера)*. Рентгеновский луч пропускают через образец, спрессованный из мелких кристаллов исследуемого вещества, отраженные лучи регистрируют на фотопленке (рис. 1.72б).

Среди большого числа кристалликов в порошке всегда найдутся такие, ориентация которых удовлетворяет уравнению (1.66), от этих кристаллов произойдет отражение рентгеновских лучей. Получаемые таким образом рентгенограммы называют *дебаеграммами*. Метод порошка экспериментально более прост, чем метод вращения, однако расшифровка дебаеграммы, как правило, более сложна, для кристаллов некоторых типов полное установление структуры этим методом вообще невозможно.

Обычно метод порошка используют не для установления структуры, а для идентификации веществ и для проведения рентгенофазового анализа. Получив дебаеграмму, по справочным данным для дебаеграммы различных веществ определяют, какое вещество взято для анализа или сколько его содержится в смеси (об этом судят по интенсивности линий). Анализ с помощью дебаеграммы по сравнению с химическим анализом обеспечивает быстроту определения и позволяет решать многие задачи, недоступные для

химического анализа. Например, по дебаеграммам легко различить смеси $KBr + NaCl$ и $NaBr + KCl$, чего нельзя достигнуть с помощью химических методов.

Отражение рентгеновских лучей от атомов происходит в результате взаимодействия излучения с электронами, поэтому определяемые рентгенографически центры атомов являются «центрами тяжести» электронных оболочек. Для многоэлектронных атомов эти центры практически совпадают с ядрами, для легких атомов положения ядер могут заметно отличаться. Положение протонов, у которых отсутствуют электронные оболочки, вообще не может быть установлено рентгеноструктурным анализом. Для решения этой задачи используют метод исследования, основанный на *дифракции нейтронов*. Пучки нейтронов получают с помощью атомного реактора. В отличие от рентгеновских лучей нейтроны не взаимодействуют со спаренными электронами*, но они отражаются атомными ядрами.

Для исследования структуры кристаллов применяют также *электронографию*. Поскольку электроны задерживаются веществом значительно сильнее, чем рентгеновские лучи, при электронографическом изучении твердых тел исследуют прохождение электронов через очень тонкие слои вещества, или изучают дифракцию электронов при отражении их от поверхности. Последний метод ценен тем, что он дает возможность определять структуру тонких поверхностных слоев, например покрывающих металлы пленок оксидов, нитридов и других соединений.

* Нейтрон не имеет электрического заряда, но обладает магнитным моментом, поэтому он взаимодействует со спиновыми магнитными моментами неспаренных электронов. Результирующий магнитный момент пары электронов равен нулю.

3. Типы кристаллических решеток. Кристаллические решетки подразделяются на несколько типов в зависимости от вида частиц, находящихся в узлах решетки, и от характера связи между ними.

В узлах *атомных* (ковалентных) кристаллических решеток находятся атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями. Веществ, имеющих атомную решетку, сравнительно немного. К ним относятся алмаз, кремний, некоторые соединения элементов с углеродом и кремнием - карбиды и силициды. В структуре атомного кристалла невозможно выделить отдельные молекулы, весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Поскольку ковалентные связи весьма прочны, все вещества, имеющие атомные решетки, являются твердыми, тугоплавкими, малолетучими.

В узлах *молекулярных* кристаллических решеток находятся молекулы, которые связаны друг с другом слабыми межмолекулярными силами. Такие кристаллы образуют вещества с ковалентной связью в молекулах. Веществ с молекулярной кристаллической решеткой известно очень много. Это твердые водород, хлор, диоксид углерода и другие вещества, которые при обычной температуре газообразны. Кристаллы большинства органических веществ также относятся к этому типу. Молекулярные кристаллические вещества характеризуются значительной летучестью, твердость их невелика, они легкоплавки. Особенно низкие температуры плавления и кипения у тех веществ, молекулы которых неполярны. Кристаллы, образуемые благородными газами, также следует отнести к молекулярным, состоящим из одноатомных молекул, поскольку валентные силы в образовании этих кристаллов роли не играют, и связи между частицами имеют тот же характер, что и в других молекулярных кристаллах.

Ионные кристаллические решетки, в узлах которых чередуются положительные и отрицательные ионы, характерны для соединений элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности. Представителями этого типа веществ являются фториды щелочных металлов. Как и в атомных решетках, в ионных кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы, весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Связи между ионами прочные, поэтому ионным соединениям свойственны высокие температуры плавления, малая летучесть, большая твердость, хотя обычно несколько меньшая, чем для

веществ с атомной решеткой.

Многие ионные кристаллы содержат многоатомные ионы, такие как SO_4^{2-} , NO_3^- , $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Связи между частицами, образующими такую решетку, являются ионными, но внутри этих сложных ионов атомы, как правило, соединены ковалентной связью. Поскольку комплексные ионы имеют большие

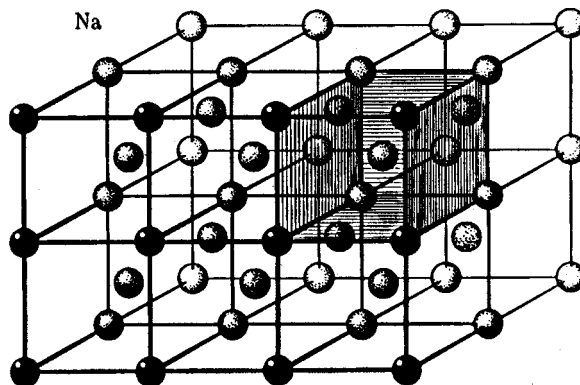


Рис. 1.73. Кристаллическая решетка натрия. Штриховкой выделена элементарная ячейка (кубическая объемноцентрированная структура)

размеры, то силы взаимодействия частиц в решетке, содержащей многоатомные ионы, значительно слабее, чем в решетке, состоящей из одноатомных ионов с теми же зарядами. Ввиду этого температуры плавления и твердость соединений, содержащих многоатомные ионы, более низкие. Например, температура плавления NaCl равна 801°C , NaNO_3 - только 308°C .

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются *металлическими*. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, а валентные электроны передвигаются между ними в различных направлениях. Совокупность свободных электронов иногда называют *электронным газом*. Такое строение решетки обуславливает большую электропроводность, теплопроводность и высокую пластичность металлов - при механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристалла, поскольку составляющие его ионы как бы плавают в облаке электронного газа.

Как указано выше, любую кристаллическую решетку можно рассматривать как совокупность элементарных ячеек. *Элементарной ячейкой* называют ту наименьшую часть кристалла, которая сохраняет особенности структуры, характерные для данной решетки. На рис. 1.73 изображена кристаллическая решетка металлического натрия, в которой штриховкой показана одна из элементарных ячеек. Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед, перемещая который в направлении каждой из трех координатных осей x , y и z , можно построить кристаллическую решетку. Эта операция напоминает получение кирпичной кладки. На рис. 1.74 показана элементарная ячейка меди.

4. Некоторые кристаллические структуры. Начнем рассмотрение структуры кристаллов со структур металлов. Для кристаллической решетки большинства металлов характерна максимально плотная упаковка частиц. Возможны два варианта плотнейшей упаковки сферических тел - *кубическая гранецентрированная* и *гексагональная* (рис. 1.75). Эти структуры отличаются расположением слоев шаров (показаны на рис. 1.75 в горизонтальной плоскости). При гексагональной упаковке шар каждого третьего слоя находится точно над шаром первого слоя. В кубической гранецентрированной структуре шары третьего слоя расположены над лунками между шарами первого слоя. В обоих случаях степень заполнения пространства шарами одинакова и составляет 74,05%.

Координационное число атомов в том и другом вариантах структуры равно 12. Примером металла, имеющего плотнейшую кубическую упаковку, является медь (см. рис. 1.74), гексагональную - магний.

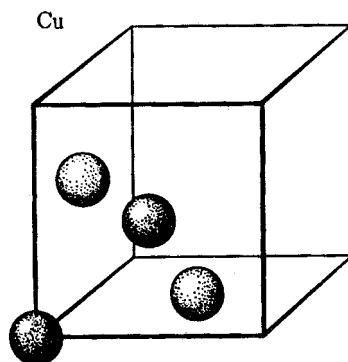


Рис. 1.74. Элементарная ячейка кристаллической решетки меди (кубическая гранецентрированная структура)

Для некоторых металлов характерна иная кристаллическая решетка, а именно *кубическая объемноцентрированная*. Такую структуру, в частности, имеют щелочные металлы (см. рис. 1.73). Координационное число в этом случае равно 8.

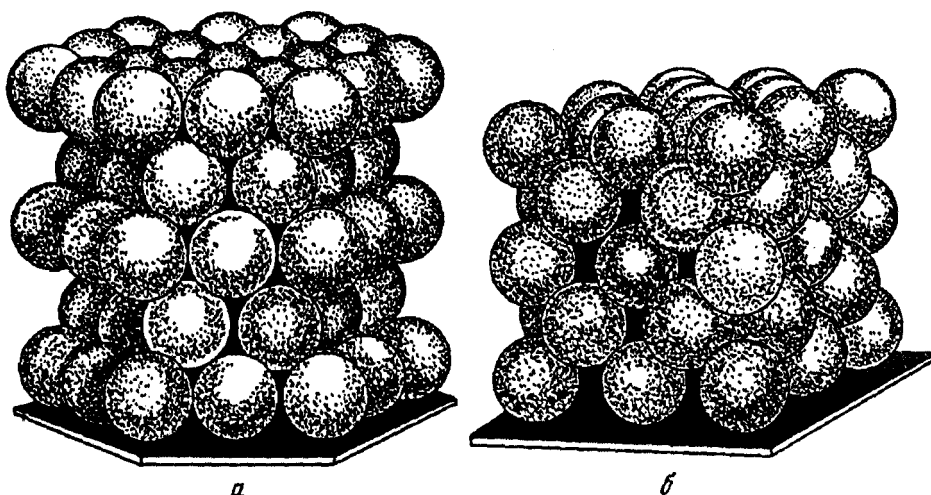


Рис. 1.75. Плотнейшие упаковки шаров: *a* - гексагональная; *б* - кубическая гранецентрированная

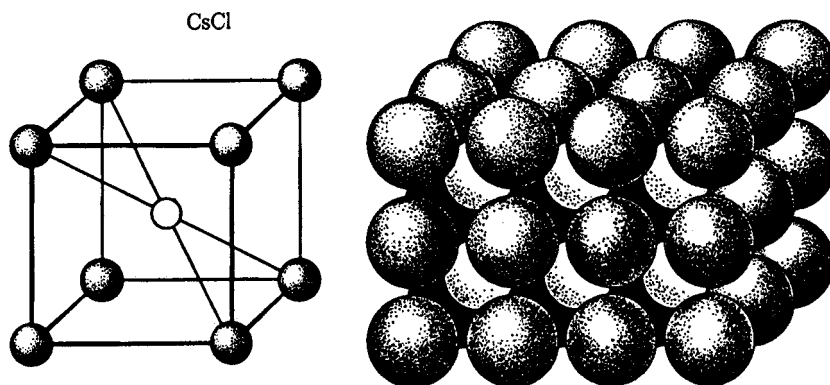


Рис. 1.76. Кристаллическая решетка хлорида цезия. Светлые шары - ионы Cs^+ , темные - ионы Cl^- . Слева показана ячейка CsCl

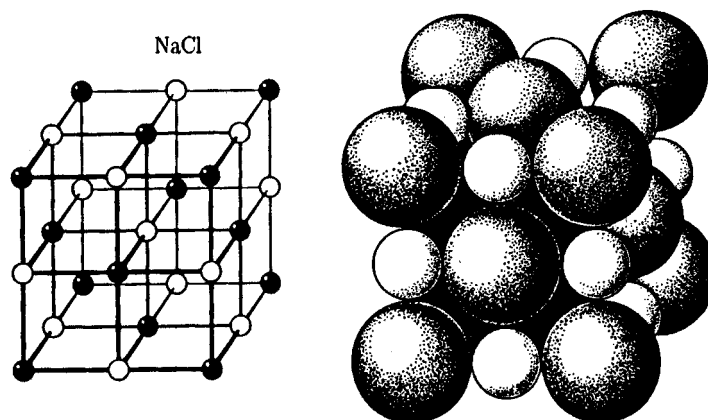


Рис. 1.77. Кристаллическая решетка хлорида натрия. Светлые шары - ионы Na^+ , темные - ионы Cl^- . Слева показана элементарная ячейка NaCl

Структуру, сходную с объемноцентрированной решеткой металлов, имеет хлорид цезия (рис. 1.76). В отличие от металлических решеток эта структура состоит из двух различных частиц - ионов Cs^+ и Cl^- . Координационные числа для этих ионов в структуре хлорида цезия равны 8.

Иную структуру имеет хлорид натрия (рис. 1.77). Расположение ионов одного вида, например Cl^- , в решетке NaCl такое же, как и при кубической плотнейшей упаковке, т. е. эти ионы располагаются в вершинах куба и в центрах каждой его грани. В центре кубической ячейки NaCl находится ион натрия, другие ионы натрия располагаются посередине ребер куба, все вместе они образуют такую же сетку, как и хлорид - ионы. Координационное число как для иона Na^+ , так и для Cl^- в структуре хлорида натрия равно 6, т. е. вокруг каждого иона располагаются шесть ионов другого знака, таким образом образуется правильный октаэдр.

Структурные типы NaCl и CsCl довольно широко распространены среди неорганических веществ, в частности структуры всех галогенидов щелочных металлов принадлежат к этим типам. В обычных условиях решетку типа хлорида цезия имеют CsCl , CsBr и CsI , остальные галогениды щелочных металлов образуют структуру типа NaCl .

Некоторые простые вещества (кремний, германий, серое олово) имеют кристаллические решетки, принадлежащие к структурному типу алмаза, ячейка такой решетки изображена на рис. 1.78. В решетке алмаза каждый атом углерода связан четырьмя ковалентными связями с четырьмя другими атомами углерода. Ячейка этой решетки построена следующим образом. К 14 атомам, составляющим гранецентрированное кубическое расположение, добавляется еще 4 атома. Последние располагаются внутри куба в центре тетраэдров, образованных атомом, находящимся в вершине куба, и его тремя ближайшими соседями, расположенными в центрах граней. Координационное число атомов в решетке алмаза равно 4.

Решетке алмаза подобен структурный тип сфалерита - одной из модификаций ZnS (рис. 1.79а). Структуру этого вещества можно получить из структуры алмаза, если половину атомов углерода в решетке алмаза заменить атомами Zn , а другую половину - атомами S (см. рис. 1.79а и 1.78). Структурный тип сфалерита характерен для бинарных соединений, в молекулах которых суммарное число валентных электронов такое же, как и у углерода (алмазоподобные полупроводники). Такой структурой обладают, в частности, SiC , BN (кубическая форма), AlP , InAs , InSb , GaAs , CuCl . Суммарное число внешних электронов атомов, входящих в молекулы этих соединений, составляет 8, к. ч., как и у алмаза, равно 4.

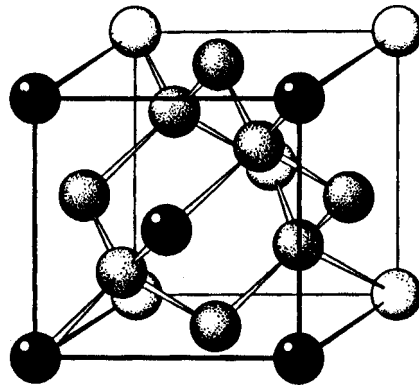


Рис. 1.78. Кристаллическая решетка алмаза

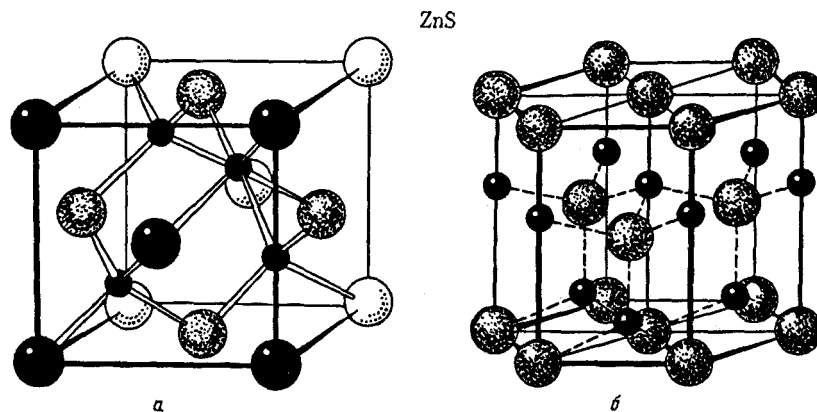


Рис. 1.79. Кристаллические решетки модификаций сульфида цинка:
А - сфалерит; *б* - вюрцит; маленькие шары - ионы Zn^{2+} , большие - S^{2-}

Строение другой модификации ZnS - вюрцита - показано на рис. 1.79б. В представленном фрагменте решетки атомы одного вида (S) располагаются в углах шестигранной призмы, в центре ее верхней и нижней граней и внутри трех из шести трехгранных призм, составляющих рассматриваемую шестигранную призму. Атомы другого вида (Zn) находятся на боковых ребрах всех шести указанных трехгранных призм, а также внутри тех из них, где имеются атомы другого элемента (S). Расположение частиц в решетке вюрцита таково, что каждый атом одного элемента окружен тетраэдрически четырьмя атомами другого элемента. Таким образом, по ближайшему окружению структуры вюрцита и сфалерита не различаются.

Аналогично вюрциту построены кристаллы льда. Если заменить атомы цинка и серы в вюрцитите молекулами воды, то получим структуру льда. Фрагмент этой структуры показан на рис. 1.80. Каждая молекула H_2O в кристалле льда соединена водородными связями с четырьмя другими молекулами. Водородные связи молекул имеют тетраэдрическую направленность, обусловленную тетраэдрическим расположением sp^3 -гибридных орбиталей атома кислорода, две из которых дают ковалентную связь с атомами водорода, а две другие заняты неподеленными электронными парами, которые притягиваются ионами водорода соседних молекул H_2O . На рис. 1.81 черные кружки показывают положение водорода, а штриховка - область, где сосредоточен отрицательный заряд.

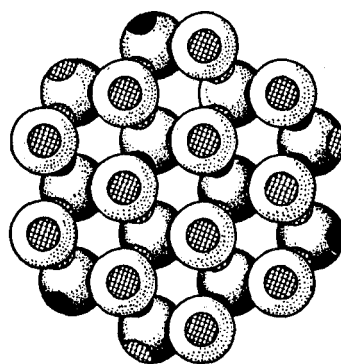


Рис. 1.80. Структура льда

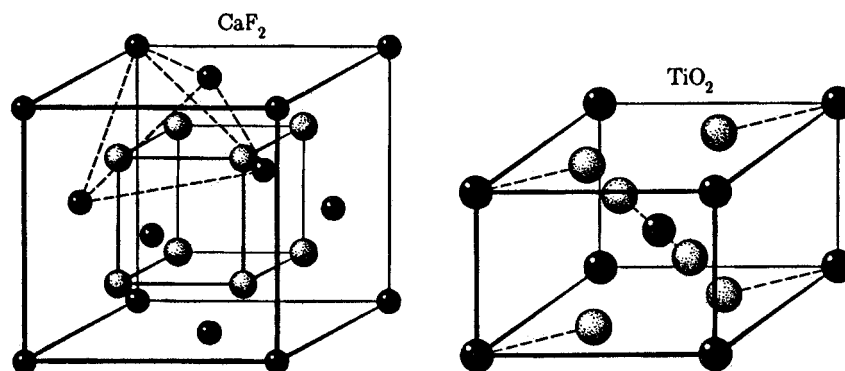


Рис. 1.81. Кристаллические решетки флюорита CaF_2 и рутила TiO_2 . Светлые шары - ионы F^- или атомы O , темные шары - ионы Ca^{2+} или атомы Ti

Как видно из рис. 1.80, кристаллическая структура льда имеет полости, что обуславливает его низкую плотность (меньшую плотности воды). Полости в кристаллической решетке льда могут заполняться другими молекулами, например CH_4 , H_2S , одноатомными молекулами благородных газов, в результате чего образуются своеобразные химические соединения. Соединения, получаемые в результате включения в полости кристаллической решетки молекул других соединений, называют *клатратами*.

Выше были описаны несколько структурных типов соединений общей формулы AB , т. е. на один атом одного вида приходится один атом другого вида. Приведем теперь два примера структур соединений AB_2 .

В структуре флюорита CaF_2 (рис. 1.81) 8 ионов F^- , расположенных в вершинах куба, находятся в окружении 14 ионов Ca^{2+} , 8 из которых занимают вершины и 6 - центры граней большого куба. Каждый ион фтора окружен тетраэдрически четырьмя ионами кальция (на рисунке показан пунктиром один тетраэдр). В изображенной элементарной ячейке ионов кальция больше, чем фторид-ионов. Однако все фторид-ионы принадлежат только данной ячейке, поскольку они находятся внутри нее. Все ионы кальция, наоборот, принадлежат не только данной ячейке, но и другим, соседним. Ионы, находящиеся в вершинах куба, одновременно «обслуживают» 8 ячеек, а ионы, расположенные в центрах граней, «обслуживают» 2 соседние ячейки. Таким образом, на 8 ионов F^- приходится в среднем $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$ иона Ca^{2+} , что и соответствует формуле CaF_2 .

Другой распространенной структурой соединений вида AB_2 является структура рутила TiO_2 (см. рис. 1.81). В элементарной ячейке рутила атомы титана образуют объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед с квадратным основанием - искаженный куб. Атомы кислорода расположены на диагоналях. В данной структуре каждый атом титана окружен 6 атомами кислорода, образующими вокруг него правильный октаэдр, а каждый атом кислорода находится в центре равнобедренного треугольника из трех атомов титана. Таким образом, координационные числа титана и кислорода в данной структуре равны соответственно 6 и 3.

5. Дефекты в кристаллах. Кристаллическая решетка со строго определенными параметрами и повторением совершенно одинаковых элементарных ячеек является условной схемой, в действительности кристаллы всегда имеют отклонения от этой схемы. Вполне упорядоченное расположение частиц отвечает идеальным кристаллам, к которым более или менее приближаются встречающиеся в природе и получаемые искусственно реальные кристаллы.

Нарушения в идеальном расположении атомов в кристаллах называют *дефектами*. Они оказывают большое, иногда решающее влияние на свойства кристаллических веществ.

Неправильное расположение отдельных атомов в кристаллической решетке создает *точечные дефекты*. В кристалле, состоящем из одинаковых атомов, например в кристалле металла, в каком-то участке решетки может отсутствовать один из атомов. На его месте будет полость, вокруг нее - искаженная структура (рис. 1.82*а*). Такой дефект называется *вакансией*. Если же атом вещества или примеси попадает между атомами в узлах решетки (рис. 1.82*б*), то возникает *дефект внедрения*.

В ионных кристаллах, в которых должна соблюдаться электронейтральность, образование дефектов связано с перераспределением зарядов. Так, появление вакансии катиона сопровождается возникновением вакансии аниона (рис. 1.83*а*), такой тип дефекта в ионном кристалле называется *дефектом по Шоттки*. Внедрение иона в междоузлие сопровождается появлением на его прежнем месте вакансии, которую можно рассматривать как центр заряда противоположного знака (см. рис. 1,83*б*), такой дефект называют *дефектом по Френкелю*.

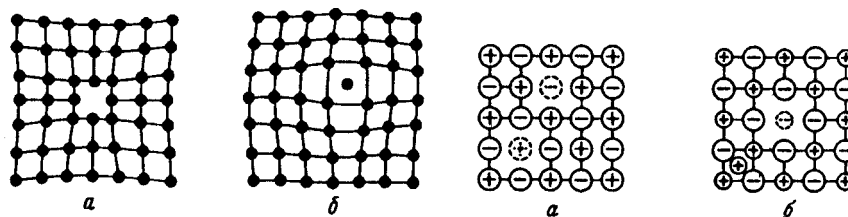


Рис. 1.82. Точечные дефекты в металлической кристаллической решетке:

а - вакансия; *б* - дефект внедрения

Рис. 1.83. Точечные дефекты в ионных кристаллах:

а- дефект по Шоттки; *б* - дефект по Френкелю; пунктиром показаны вакансии

Точечные дефекты возникают по разным причинам, в том числе и в результате теплового движения частиц. Вакансии (а также дефекты внедрения) могут перемещаться по кристаллу - в полость попадает соседний атом, его место освобождается и т. д. Перемещением вакансий объясняется диффузия в твердых телах и ионная проводимость кристаллов солей и оксидов, которые становятся заметными при высоких температурах.

Дефекты по Френкелю всегда образуются в результате перемещения катионов, которые обычно значительно меньше анионов и легче внедряются в решетку. Такие дефекты характерны, например, для AgBr, концентрация ионов Ag^+ в междоузлиях кристаллов этой соли при 210 и 300°C составляет соответственно 0,076 и 0,4%. Возникновению дефектов по Френкелю способствует малый радиус катионов и легкая деформируемость, т. е. высокая поляризуемость анионов. Наоборот, дефекты по Шоттки характерны для соединений, катионы и анионы которых имеют примерно одинаковые размеры и мало поляризуемы, что затрудняет их внедрение.

Отсутствие атома (иона) одного из элементов соединения в некоторых узлах его кристаллической решетки обуславливает изменение его состава - *отклонение от стехиометрии**. Известен ряд веществ, в кристаллах которых дефектов по Шоттки так много, что отклонения от стехиометрии легко определяются химическим анализом. В зависимости от условий получения и роста кристаллов число вакансий может быть различным, поэтому нестехиометрические соединения обычно имеют непостоянный состав. К числу таких веществ относятся оксид и карбид титана. Их состав можно выразить в общем

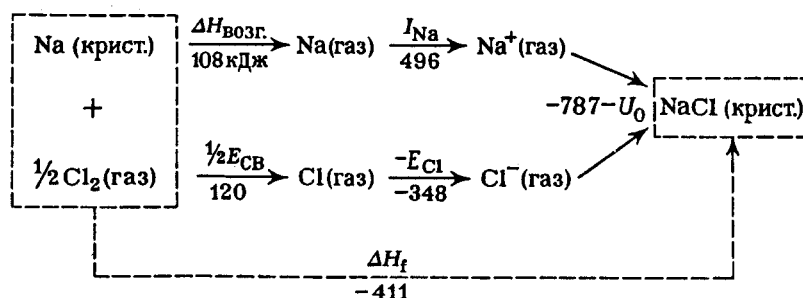
виде формулами TiO_x , $x = 0,70 \div 1,30$ и TiC_x , $x = 0,60 \div 1,00$.

Отклонения от стехиометрии могут быть связаны и с дефектами внедрения, возможны также различные комбинации двух рассмотренных механизмов. Известны также линейные, поверхностные и объемные дефекты. Среди неорганических веществ имеется огромное число нестехиометрических соединений, таковыми, в частности, являются большинство оксидов, нитридов, гидридов, карбидов и силицидов d-элементов.

6. Энергия кристаллической решетки. Важной энергетической характеристикой кристаллов является энергия кристаллической решетки, измеряемая работой, которую необходимо совершить для разделения кристалла на ионы и удаления их на бесконечно большое расстояние друг от друга. Эту величину обычно относят к одному моллю вещества.

**Стехиометрия* - учение о количественных соотношениях между веществами, участвующими в химической реакции. Включает законы сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов и кратных соотношений (законы стехиометрии).

Энергия кристаллической решетки может быть найдена из экспериментальных данных. Для этого требуется знание энергетических эффектов ряда процессов, совокупность которых может быть представлена схемой, называемой *циклом Борна-Габера*. Разберем этот цикл на примере процесса образования хлорида натрия:



Согласно представленному циклу процесс образования кристаллического хлорида натрия из твердого металлического натрия и газообразного хлора возможен по двум путям. Первый путь состоит в превращении натрия и хлора в состояние ионов Na^+ и Cl^- и образовании из них твердого хлорида натрия. В соответствии с определением понятия «энергия кристаллической решетки» при образовании NaCl из газообразных ионов выделяется энергия, равная по абсолютной величине энергии кристаллической решетки U_0 . Для получения ионов натрия требуется перевести металлический натрий в газообразное состояние, на это затрачивается теплота возгонки $\Delta H^{\circ}_{\text{возг}}$, затем нужно подвергнуть атомы ионизации, что требует энергии ионизации I_{Na} . Для получения хлорид-ионов необходимо сначала разорвать связь в молекуле Cl_2 (на получение 1 моль Cl потребуется энергия, равная половине энергии связи $\text{Cl}-\text{Cl}$, т. е. $1/2 E_{\text{CB}}$), затем к атому хлора нужно присоединить электрон (оторванный от атома натрия), при этом выделяется энергия сродства к электрону E_{Cl} . Все указанные здесь величины могут быть измерены.

Второй путь состоит в непосредственном получении кристаллического NaCl из газообразного хлора и кристаллического натрия. Тепловой эффект данного процесса сравнительно легко может быть измерен - это теплота образования хлорида натрия из простых веществ ΔH°_f .

Согласно закону сохранения энергии тепловой эффект реакции не зависит от пути, по которому проходит процесс, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Поскольку в обоих рассмотренных вариантах процесса конечное и начальное состояния одинаковы, то суммарный энергетический эффект первого процесса равен тепловому эффекту второго, т. е. теплоте образования NaCl из простых веществ. Таким образом, можно записать:

$$\Delta H^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_{\text{возг}} + I_{\text{Na}} + 1/2E_{\text{св}} - E_{\text{Cl}} - U_0,$$

$$\text{откуда } U_0 = -\Delta H^{\circ}_f + \Delta H^{\circ}_{\text{возг}} + I_{\text{Na}} + 1/2E_{\text{св}} - E_{\text{Cl}}. \quad (1.67)$$

Таблица 1.15. Энергия кристаллических решеток некоторых соединений (кДж/моль)

Катион	Анион					
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻	S ²⁻
Li ⁺	1033	845	799	741	2941	-
Na ⁺	916	787	741	690	2607	-
K ⁺	812	707	678	640	2356	-
Rb ⁺	778	686	661	623	2276	-
Cs ⁺	749	653	632	602	2205	-
Be ²⁺	3456	2983	2895	2803	4519	-
Mg ²⁺	2883	2489	2414	2313	3933	3255
Ca ²⁺	2582	2197	2125	2038	3523	3021
Sr ²⁺	2427	2109	2046	1954	3310	2874
Ba ²⁺	2283	1958	1937	1841	3125	2745
Zn ²⁺	3004	2686	2648	2594	4058	3565
Cd ²⁺	2770	2502	2481	2356	3812	3356
Hg ²⁺	-	2904	2611	2636	3933	3523
Pb ²⁺	2469	2234	2209	2079	3556	3063
Mn ²⁺	-	2464	2322	2268	3849	3519
Cu ²⁺	-	2761	2728	-	4142	3724

Значения энергии кристаллической решетки для некоторых соединений, найденные из экспериментальных данных, приведены в табл. 1.15. Как видно, для солей, состоящих из однозарядных ионов, это значения порядка 800 кДж/моль, для веществ, содержащих многозарядные ионы, они значительно больше.

Известны различные методы теоретического вычисления энергии кристаллической решетки. Наиболее прост расчет по уравнению, предложенному в 1943 г. А. Ф. Капустинским:

$$U_0 = \frac{\alpha v Z_k Z_a}{r_k + r_a} (1 - \rho / (r_k + r_a))$$

где Z и r - заряды и радиусы ионов (индексы k и a относятся к катиону и аниону); α и ρ - константы, если U_0 выражено в кДж/моль, а r - в пм, то $\alpha = 1,214 \cdot 10^5$, $\rho = 34,5$; v - суммарное число ионов в химической формуле кристалла.

3.3. ЖИДКОЕ И АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЯ

1. Строение жидкостей. Жидкое агрегатное состояние является промежуточным между кристаллическим и газообразным. При высоких температурах свойства жидкости приближаются к свойствам неидеального газа, при низких - к свойствам кристаллического вещества.

Максимальное сходство жидкости с твердым веществом наблюдается вблизи температуры кристаллизации. Изменение физико-химических свойств вещества при его отвердевании (плавлении), как правило, невелико. Это видно из данных табл. 1.16, в которой приводятся относительные изменения объема V , теплоемкости C и коэффициентов сжимаемости χ при плавлении, а также теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ для некоторых металлов. Аналогичная закономерность наблюдается для самых различных веществ (а не только для металлов) и для многих других свойств. Так, для большинства веществ изменение объема при кристаллизации составляет $\approx 10\%$. Это означает, что межчастичное расстояние меняется всего лишь на $\approx 3\%$, т. е. расположение частиц в жидкости близко к их расположению в кристалле. Близость же значений теплоемкости жидкого расплавленного и отвердевшего вещества свидетельствует о сходстве теплового движения частиц в жидких и твердых телах. Их энергетическое сходство при температуре плавления подтверждается и тем, что в отличие от теплот парообразования $\Delta H_{пар}$ теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ невелики. Так, для иодоводорода $\Delta H_{пар} = 21$ кДж/моль, а $\Delta H_{пл} = 2,9$ кДж/моль (см. также табл. 1.16). Это свидетельствует, что в жидкости, по крайней мере вблизи температуры кристаллизации, упорядоченное расположение частиц, свойственное кристаллам, утрачивается лишь частично. Представления, основанные на близости жидкости к кристаллу, впервые выдвинул Я. И. Френкель (1934 г.).

Наличие в жидкости пространственного упорядочения молекул подтверждается и многими другими фактами, в частности экспериментальными данными по рассеянию света, дифракции рентгеновского излучения, нейтронов и электронов. Дебаеграммы жидкостей, изученных при температурах, близких к температурам кристаллизации, сходны с рентгенограммами кристаллов, они отличаются лишь размытостью колец, которая возрастает с повышением температуры. Рентгеноструктурные исследования показали, что в жидкостях, состоящих из многоатомных молекул, наблюдается не только упорядоченное расположение молекул, но и обнаруживается закономерность во взаимной ориентации частиц. Эта ориентация усиливается для полярных молекул и при формировании водородной связи.

Таблица 1.16. Некоторые характеристики металлов при температуре плавления

Мета лл	$T_{пл.},$ $^{\circ}C$	$((V_{ж} - V_{к})/V_{к})$ $\cdot 100$	$((C_{ж} - C_{к})/C_{к})$ $\cdot 100$	$((\chi_{ж} - \chi_{к})/\chi_{к})$ $\cdot 100$	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль
Cd	321	4,7	3,4	30,0	6,2
Hg	-39	3,6	-2,4	6,4	2,3
Pb	327	4,8	7,7	8,3	5,0
Sn	232	2,8	-6,3	21	6,9

Правильное расположение частиц в идеальном кристалле сохраняется во всей кристаллической решетке - в кристаллах существует *дальний порядок*. В жидкости упорядоченное расположение частиц в какой-то мере сохраняется только в ближайшем окружении рассматриваемой молекулы, т. е. для жидкостей характерен *ближний порядок* (более или менее нарушенный). В том случае, когда кристаллизация требует значительной «переупаковки» частиц, ее достижение затруднено. Это обуславливает возможность переохлаждения жидкости, т. е. охлаждения ее до температуры ниже температуры плавления.

Из жидких тел для неорганической химии наибольший интерес представляют вода и водные растворы, поэтому остановимся на структуре воды и механизме процесса растворения.

2. Структура воды. Как уже указывалось, молекулы H_2O в кристаллической решетке льда связаны друг с другом водородными связями. Кристаллическая структура льда весьма далека от плотнейшей упаковки. При плотнейшей упаковке молекул H_2O лед имел бы плотность $2,0 \text{ г/см}^3$, а в действительности плотность льда равна $0,9 \text{ г/см}^3$.

Физики Бернал и Фаулер (Англия), тщательно проанализировавшие результаты рентгеноструктурного исследования воды, в 1933 г. установили, что в жидкой воде остаются фрагменты структуры льда. Для большей части молекул в жидкой воде сохраняется тетраэдрическое окружение, которое они имели в структуре льда: среднее координационное число молекул в воде близко к четырем, так, при 2, 30 и 83°C оно равно соответственно 4,4; 4,6 и 4,9. Большая часть водородных связей, соединяющих молекулы H_2O в кристалле льда, сохраняется и в воде: доля разорванных водородных связей при 0, 25, 60 и 100°C составляет соответственно около 9, 11, 16 и 20%.

Наличие элементов кристаллической структуры наряду с большим дипольным моментом молекулы H_2O обуславливает очень большое значение относительной диэлектрической проницаемости воды ϵ ; при 25°C она равна 79,5. Таким образом, электростатическое взаимодействие между заряженными частицами в водной среде приблизительно в 80 раз слабее, чем в вакууме. Благодаря этому все ионные соединения в водных растворах диссоциируют. В отличие от диссоциации в растворителях с меньшим значением ϵ диссоциация в водной среде является практически полной. В водном растворе диссоциируют на ионы также многие соединения с полярной связью в молекулах, такие как галогеноводороды, H_2S и другие, хотя для подобных соединений степень диссоциации может не равняться 100 %.

3. Физико-химические процессы в растворах электролитов. Впервые на значение взаимодействия между растворенным веществом и растворителем указал в 60-х годах прошлого века Д. И. Менделеев, выдвинувший *химическую теорию растворов*. Согласно этой теории растворы содержат ряд неустойчивых, превращающихся друг в друга соединений растворенного вещества с водой - *гидратов* (в общем случае при взаимодействии растворенного вещества с растворителем образуются *сольваты*). Сам процесс образования гидратов называется *гидратацией*. В отличие от процесса гидролиза (см. разд. 6.5) при гидратации не происходит разложение молекул воды. Применив физико-химические методы исследования, Д. И. Менделеев доказал существование гидратов в жидкой фазе (в системах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$). Действительно, как теперь хорошо известно, в растворах содержатся относительно устойчивые молекулярные группы, образованные молекулами растворителя и растворенного вещества. По мере уменьшения полярности растворителя его способность к образованию молекулярных соединений снижается. Нередко связь между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества сохраняется и в твердом состоянии - при кристаллизации из раствора выделяются *кристаллосольваты* (кристаллогидраты - при кристаллизации из водного раствора). Примерами таких веществ являются $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Представление о гидратации ионов, введенное в науку в 1890 г. русскими химиками И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским и объединившее теорию электролитической диссоциации Аррениуса (см. разд. 6.4) с химической теорией растворов Д. И. Менделеева, оказалось чрезвычайно плодотворным для объяснения свойств растворов электролитов.

Интенсивность взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами воды может быть охарактеризована *теплотой гидратации ионов* ΔH_f - количеством теплоты, которое выделяется при переводе одного моля ионов из вакуума в водный раствор. Величина ΔH_f может быть найдена из экспериментальных данных; имеются также теоретические методы расчета.

Для расчета ΔH_r по экспериментальным данным нужно знать энергию кристаллической решетки U_0 и теплоту растворения ΔH_p . Процесс растворения соли можно представить проходящим в две стадии: разрушение кристалла на ионы, сопровождающееся поглощением теплоты, равной энергии U_0 , и гидратация, в результате которой выделяется теплота ΔH_r . Очевидно, тепловой эффект растворения соли равен алгебраической сумме этих величин:

$$\Delta H_p = \Delta H_r + U_0,$$

$$\text{откуда } -\Delta H_r = U_0 - \Delta H_p. \quad (1.68)$$

При расчетах по уравнению (1.68) определяется сумма теплот гидратации ионов обоих видов, образующих соль, - катионов и анионов. Для нахождения теплот гидратации отдельных ионов эту величину нужно разделить на составляющие для катионов и анионов; выбор правильного метода разделения представляет собой довольно трудную задачу. В 1977 г. автором данной книги было установлено, что теплоту гидратации отдельных ионов можно довольно точно определить как сумму

$$\Delta H_r = \Delta H_{r(1)} + \Delta H_{r(2)} + A_n, \quad (1.69)$$

где $\Delta H_{r(1)}$, $\Delta H_{r(2)}$ - тепловой эффект взаимодействия иона соответственно с ближайшими молекулами воды и с остальными молекулами воды; A_n - работа разрыва водородных связей при образовании полости, занимаемой ионом в растворе.

Для первого слагаемого уравнения (1.69) известны экспериментальные значения (определены тепловые эффекты взаимодействия ионов с молекулами воды в газовой фазе), два других слагаемых можно рассчитать с точностью 5 – 10 кДж/моль. В частности, для иона Na^+ было получено $\Delta H_r = -473$ кДж/моль. Зная ΔH_r иона одного вида и суммарную теплоту ΔH_r для солей, можно найти ΔH_r других ионов (табл. 1.17). Большинство ионов в растворе прочно связывается с окружающими их молекулами воды с образованием аквакомплексов, которые нередко сохраняются при выделении соли из раствора в виде кристаллогидратов. Например, рентгеноструктурный анализ таких соединений, как $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, показывает, что в них содержатся комплексные ионы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

4. Аморфное состояние. Аморфные вещества отличаются от кристаллических изотропностью, т. е. подобно жидкости они имеют одинаковые значения данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств - это второй важный признак,

Таблица 1.17. Теплоты гидратации ионов

Ион	ΔH_r , кДж/моль	Ион	ΔH_r , кДж/моль	Ион	ΔH_r , кДж/моль
Li^+	-587	Cl^-	-312	Sr^{2+}	-1579
Na^+	-473	Br^-	-281	Ba^{2+}	-1441
K^+	-389	I^-	-241	Al^{3+}	-4877
Rb^+	-364	Be^{2+}	-2619	Sc^{3+}	-4130
Cs^+	-340	Mg^{2+}	-2058	Y^{3+}	-3788
F^-	-452	Ca^{2+}	-1712	La^{3+}	-3473

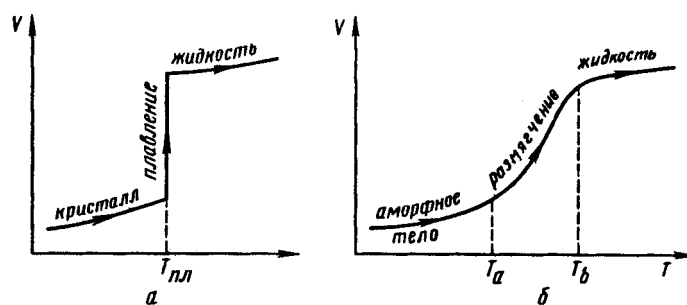


Рис. 1.84. Изменение объема кристаллических (а) и аморфных (б) веществ при нагревании

отличающий аморфное состояние твердого вещества от кристаллического состояния. Так, в отличие от кристаллического вещества, имеющего определенную температуру плавления, при которой происходит скачкообразное изменение свойств (рис. 1.84 а), аморфное вещество характеризуется интервалом размягчения ($T_a - T_b$) и непрерывным изменением свойств (рис. 1.84 б). В зависимости от природы вещества этот интервал может иметь значение порядка десятков и даже сотен градусов.

Аморфные вещества менее устойчивы, чем кристаллические. Любое аморфное вещество в принципе должно кристаллизоваться, и этот процесс должен быть экзотермическим. Поэтому теплота образования аморфного вещества всегда менее отрицательна, чем теплота образования кристаллического (из одних и тех же исходных веществ). Так, теплоты образования аморфной и кристаллической модификаций B_2O_3 из простых веществ равны соответственно -1254 и -1273 кДж/моль. Этот пример подтверждает также сравнительно небольшое различие в структуре кристаллов и аморфных веществ, а одинаковый порядок значений теплоты перехода из аморфного в кристаллическое состояние; (в данном примере она равна -19 кДж/моль) с теплотами кристаллизации подтверждает сходство аморфного состояния с жидким.

Часто аморфные и кристаллические формы - это различные состояния одного и того же вещества. Так, известны аморфные формы ряда простых веществ (серы, селена и др.), оксидов (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 и др.). Вместе с тем многие аморфные вещества, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удается.

На практике кристаллизация аморфных веществ наблюдается очень редко, так как структурные изменения затормаживаются из-за большой вязкости этих веществ. Поэтому, если не прибегать к специальным методам, например к длительному высокотемпературному воздействию, переход в кристаллическое состояние протекает с исчезающе малой скоростью. В подобных случаях можно считать, что вещество в аморфном состоянии практически вполне устойчиво.

Рассматривая аморфное тело как переохлажденную жидкость, «оцепеневшую» из-за очень большой вязкости, следует помнить, что в отличие от жидкостей в аморфном веществе обмен между соседними частицами практически не происходит. Большая вязкость расплавленных сред затрудняет движение и переориентировку молекул, что препятствует образованию зародышей твердой фазы. Поэтому при быстром охлаждении многих жидкостей (расплавов) они затвердевают не в кристаллическом, а в аморфном состоянии.

Типичными аморфными телами являются силикатные стекла, поэтому часто аморфное состояние называют *стеклообразным*, понимая под стеклом аморфно (т. е. без кристаллизации) застывший расплав. Вследствие огромной вязкости стекол они сохраняются тысячелетиями без видимых признаков кристаллизации. В то же время многие жидкие вещества трудно получить в стеклообразном состоянии.

Чем симметричнее сами частицы, чем симметричнее они расположены и чем меньше связь между ними в жидком состоянии, тем больше оснований предполагать, что охлаждение жидкости приведет к ее кристаллизации. Действительно, расплавленные металлы, расположение атомов в кристаллической решетке которых близко к плотнейшей упаковке, легко кристаллизуются, а расплавленные силикаты часто переходят в стеклообразное состояние. Органические соединения, содержащие много гидроксильных групп (например, глицерин), в отличие от углеводов, затвердевая, обычно не кристаллизуются - сказывается влияние водородных связей.