

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА**  
**В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

**УЧЕБНО- МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

**Санкт- Петербург**  
**2009**

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический  
университет растительных полимеров»

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

Учебно-методическое пособие

Санкт – Петербург  
2009

УДК 541.1 (076)

Физическая химия. Строение вещества в конденсированном состоянии: учебно-методическое пособие / сост. М.М.Ишанходжаева, А.В.Козлов, М.А.Кадыров; под ред. проф. Г.М.Полторацкого / ГОУВПО СПбГТУРП.- СПб., 2009.- 47 с.

Учебно-методическое пособие включает разделы курса физической химии по строению вещества; рассматривает темы межмолекулярных взаимодействий, агрегатных и фазовых состояний веществ, а также вопросы жидкокристаллических и наноструктурных состояний материалов; включает методические указания для глубокого усвоения материала, вопросы самоконтроля, примеры решения типовых задач, руководство для выполнения лабораторных работ, методику обработки результатов, а также список литературы для подготовки.

Предназначается для студентов химико-технологического и инженерно-экологического факультетов всех форм обучения.

Рецензент – зав. кафедрой физики ГОУВПО СПбГТУ РП,  
проф., д-р физ.-мат. наук П.М.Валов.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой физической и коллоидной химии ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 2 от 26 сентября 2009 года).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета ГОУВПО СПбГТУРП (протокол № 2 от 27 октября 2009 года).

© ГОУВПО Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
университет растительных полимеров, 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие методические указания.....	4
Библиографический список.....	-
Раздел 1. Строение вещества в конденсированном состоянии.	
Межмолекулярные взаимодействия.....	5
Агрегатные состояния веществ.....	9
Газообразное состояние вещества.....	-
Строение жидкостей.....	10
Жидкокристаллическое состояние вещества.....	11
Твердое агрегатное состояние вещества.....	17
Наноструктуры.....	20
Нанохимия.....	23
Контрольные вопросы.....	31
Раздел 2. Дипольный момент и полярная структура молекул.	
Теоретическая часть.....	33
Решение типовых задач.....	39
Вопросы и задачи.....	42
Лабораторная работа 1. Определение состава раствора по удельным рефракциям раствора и его компонентов.....	43
Лабораторная работа 2. Определение дипольного момента молекулы ацетона методом разбавленных растворов.....	44

## ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Теория строения вещества является одним из важнейших разделов курса физической химии, без знаний в этой области невозможно развитие самых разнообразных естественных наук. Глубокое знание основ теории строения вещества открывает большие возможности для будущих инженеров-технологов и инженеров-экологов при решении многообразных задач, встречающихся в практической деятельности.

Последовательное изучение строения и свойств вещества должно происходить на основе возрастающей сложности его организации: от изолированных атомов к молекулам и далее – к жидкостям и твердым телам.

Для изучения курса студентам рекомендуется осваивать материал последовательно по программе с использованием указанных учебников, пособий и лабораторных практикумов. Особое внимание следует обратить на усвоение понятий, законов и на решение задач. Проработав тему, нужно ответить на вопросы для самоконтроля, разобрать примеры, проверить свои знания путем решения типовых задач, а затем приступить к выполнению лабораторного практикума.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
2. Физическая химия: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / И.Н.Годнев, К.С.Краснов, Н.К.Воробьев и др.; под ред. К.С.Краснова.-М.: Высшая школа, 1982.- 687 с.
3. Киреев В.А. Курс физической химии.- М.: Химия, 1975.- 776 с.
4. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия: учебник для биол. фак-тов университетов и пед. вузов. – М.: Высшая школа, 1990.- 416 с.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества: учеб. пособие для вузов.- М.: Высшая школа, 1978.- 304 с.
6. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика.- М.: Химия, 1975.- 584 с.
7. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии.- М.: Высшая школа, 1983.- 456 с.
8. Практические работы по физической химии / под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. – СПб.: Профессия, 2002.- 384 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой.-СПб.: Иван Федоров, 2003.- 240 с.
10. Жидкие кристаллы / под ред. С.И.Жданова. - М.: Химия, 1979.- 328 с.
11. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии.-2007.-Т.76.-№5.- С.474 -500.

# РАЗДЕЛ 1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Возможность существования большинства веществ и в твердом, и в жидком состоянии однозначно свидетельствует о том, что между частицами этих веществ действуют силы притяжения, которые принято называть межмолекулярными взаимодействиями (ММВ).

Все межмолекулярные взаимодействия, как и химические связи, имеют электрическую природу, согласно которой разноименные заряды притягиваются, а одноименные – отталкиваются. ММВ отличаются от химических тем, что проявляются на значительно больших расстояниях, характеризуются отсутствием насыщаемости и специфичности и имеют небольшие величины энергии.

В зависимости от природы взаимодействующих частиц различают следующие типы межмолекулярных взаимодействий: ион-ионные, ион-дипольные, ориентационные (диполь-дипольные), индукционные (ион- или диполь-индуцированный диполь), дисперсионные (мгновенный диполь-индуцированный мгновенный диполь), гидрофобные взаимодействия и водородные связи.

Ион-ионные взаимодействия характерны для систем с противоположно заряженными ионами и наблюдаются не только в веществах с ионной кристаллической решеткой, но также в белках и нуклеиновых кислотах. Энергия ион-ионных взаимодействий увеличивается с ростом зарядов ионов и уменьшением их радиусов.

Ион-дипольные взаимодействия наблюдаются между ионом и полярной молекулой или полярной группой, обладающими постоянным дипольным моментом. Энергия ион-дипольных взаимодействий ( $E$ ) зависит от заряда иона ( $e_1$ ), дипольного момента постоянного диполя ( $\mu_2$ ) и расстояния между центром иона и серединой диполя ( $r$ ) по закону:

$$E = \frac{e_1 \mu_2}{r^2}.$$

Ион-дипольные взаимодействия играют важную роль в процессах гидратации ионов и растворения ионных кристаллов в воде.

Межмолекулярные взаимодействия, объединяющие ориентационные, индукционные и дисперсионные взаимодействия между нейтральными молекулами, называют *Ван-дер-Ваальсовыми силами* (ВВС). Энергия всех трех слагаемых связана с дипольным взаимодействием различного происхождения. Ван-дер-Ваальсовы силы проявляются в веществах, находящихся в газообразном или жидком состоянии, а также между молекулами в молекулярных кристаллах.

О р и е н т а ц и о н н ы й эффект возникает только в полярных веществах, молекулы которых представляют собой диполи.

В простейшем случае для энергии ориентационного взаимодействия теория дает следующее соотношение:

$$E_{op} = -\frac{2\mu^4 N_A}{3RT r^6} = -\frac{A}{r^6},$$

где  $\mu$  – электрический момент диполя молекул;  $r$  – расстояние между центрами диполей;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Величина ориентационного эффекта тем больше, чем выше  $\mu$  и чем меньше  $r$  и  $T$ . Вклад ориентационного эффекта в суммарное межмолекулярное притяжение велик для полярных молекул (вода, аммиак и т.д.).

И н д у к ц и о н н ы й эффект связан с процессами поляризации молекул диполями окружающей среды. Возникает наведенный или индукционный диполь; такое явление возможно и для полярных молекул, тогда индукционный эффект накладывается на диполь-дипольное взаимодействие.

Для двух одинаковых полярных молекул энергия индукционного взаимодействия может быть рассчитана по формуле:

$$E_{инд} = -\frac{2\mu^2 \alpha}{r^6} = \frac{B}{r^6},$$

где  $\alpha$  – поляризуемость (деформируемость) молекул. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с ростом электрического момента диполя и поляризуемости, быстро падает при увеличении расстояния. Энергия индукционного взаимодействия в 10-20 раз меньше энергии ориентационного эффекта. Ощутимое влияние индукционного взаимодействия наблюдается для частиц с большой поляризуемостью. Например, относительный вклад индукционного эффекта для аммиака выше, чем для воды, так как поляризуемость молекулы аммиака больше поляризуемости молекулы воды, хотя дипольный момент молекулы аммиака меньше, чем у молекулы воды.

Д и с п е р с и о н н ы й эффект возникает при взаимодействии любых атомов и молекул независимо от их строения и полярности. Дисперсионные силы являются универсальными; они возникают при синхронизации движения мгновенных диполей взаимодействующих частиц. Мгновенные диполи возникают и исчезают в разных молекулах в такт друг другу, в результате соседние частицы испытывают притяжение между собой, и энергия системы понижается.

Энергию дисперсионного взаимодействия можно рассчитать приближенно по формуле:

$$E_{дисп} = -\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r^6} = -\frac{C}{r^6},$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu_0$  – частота колебаний, отвечающих нулевой энергии, которую может иметь каждый атом или молекула при температурах, близких к 0 К.

Складывая значения энергии ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия и объединяя все постоянные, получаем энергию межмолекулярного притяжения:

$$E = -\frac{2\mu^4 N_A}{3RT r^6} - \frac{2\mu^2 \alpha}{r^6} - \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r^6} = -\frac{K}{r^6},$$

где  $K = A + B + C$ .

Величина вклада отдельных составляющих в суммарный эффект зависит от структуры молекул. Чем выше полярность, тем значительнее роль ориентационных сил. С ростом поляризуемости молекулы возрастает дисперсионный эффект; индукционный эффект зависит от обоих факторов, но сам имеет второстепенное значение.

Межмолекулярные взаимодействия представляют собой только силы притяжения. Однако при тесном сближении любых частиц начинают сказываться силы взаимного отталкивания их внешних электронных слоев в соответствии с принципом Паули. В первом приближении энергия отталкивания может быть выражена уравнением:

$$E_{отт} = \frac{L}{r^{12}},$$

где  $L$  – положительная величина – константа отталкивания; из уравнения видно, что силы отталкивания начинают проявляться на очень малых расстояниях и быстро растут с уменьшением  $r$ .

Полная энергия взаимодействия между молекулами выражается уравнением Леннарда-Джонса:

$$E = -\frac{K}{r^6} + \frac{L}{r^{12}}.$$

На некотором оптимальном расстоянии притяжение и отталкивание уравновешиваются.

Энергия Ван-дер-Ваальсовой связи меньше, чем ковалентной; специфическая особенность ее – быстрое ослабление с увеличением расстояния (обратная пропорциональность  $r^6$ ).

Особым видом межмолекулярных взаимодействий являются гидрофобные взаимодействия. Они основаны не на притяжении, а на отталкивании гидрофобными (неполярными) группами или неполярными



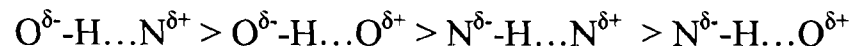
молекулами близко расположенных полярных молекул воды. В результате воздействия этих сил происходит выталкивание молекул воды из пространства между гидрофобными фрагментами, что способствует их дисперсионному взаимодействию между собой. Гидрофобные взаимодействия играют важную роль в формировании мицелл и глобул, а также в свойствах биологических мембран и мембранных белков.

Специфическим типом межмолекулярных взаимодействий является *межмолекулярная водородная связь* (МВС). В отличие от Ван-дер-Ваальсовых сил, которые носят универсальный характер, МВС являются специфическими и возникают между водородсодержащими молекулами, при этом атом водорода должен быть ковалентно связан с сильноэлектроотрицательным атомом (фтор, кислород, азот и в меньшей степени - хлор, сера и т.д.). Таким образом, водородная связь есть особый вид электронного взаимодействия, в котором присутствует некоторая доля донорно-акцепторного; акцепторные свойства проявляет сильнополяризованный атом водорода одной молекулы, а донором электронной пары является сильноэлектроотрицательный атом другой молекулы.

Водородная связь (ВС) возникает благодаря уникальным свойствам поляризованного водорода – малому размеру и отсутствию внутренних электронных слоев, в результате - ион водорода проникает глубоко в электронную оболочку сильно электроотрицательного атома соседней молекулы; возникает трехатомный фрагмент, в котором атом водорода связан с двумя сильноэлектроотрицательными атомами соседних молекул разными химическими связями – ковалентной и водородной.

Энергия водородной связи зависит от межъядерного расстояния в трехатомном фрагменте и степени электроотрицательности атома, с которым атом водорода связан ковалентно. Квантово-механическими расчетами показано [2], что наибольшей стабильностью ВС обладает при линейном расположении трехатомного фрагмента. Это свойство направленности водородной связи определяет геометрию образующихся за счет ВС комплексов.

Если сравнивать силу водородных связей, образованных различными электроотрицательными атомами, то надо иметь ввиду, что сила ВС будет изменяться в зависимости от стабильности зарядов, индуцированных на атомах донора и акцептора протонов, при этом заряды будут стабилизироваться благодаря электроотрицательности атома. При возникновении ВС положительный заряд возникает на атоме акцептора протона, отрицательный – на атоме донора. По данным спектроскопических исследований было установлено, что энергия ВС в фрагменте О-Н...N больше, чем энергия ВС в О-Н...О. Показано, что энергия водородной связи уменьшается в следующем ряду:



Такой порядок расположения водородных связей можно объяснить тем, что в более сильных ВС частично отрицательный заряд главным образом

размещается на более электроотрицательных атомах, а в более слабых водородных связях – наоборот.

В общем случае энергия ВС меньше энергии ковалентной, ионной или металлической, но больше, чем энергия Ван-дер-Ваальсовой связи.

Водородная связь бывает не только межмолекулярной, но и внутримолекулярной, если в молекуле одновременно присутствует акцепторная и донорная группы (например, как в молекулах *o*-нитрофенола или салицилового альдегида), и межатомной (например, между молекулами HF).

Относительно низкая энергия водородной связи позволяет ей легко разрушаться и восстанавливаться при обычных условиях, что обуславливает ту огромную роль, которую играет эта связь в биологических системах живых организмов и растительных полимеров. В полимерах, например полипептидах, образование внутримолекулярных ВС приводит к спиральной структуре полипептидной цепи. Подобные спиральные структуры образует и ДНК – хранитель кода наследственности.

Таким образом, все межмолекулярные взаимодействия способствуют образованию различных видов ассоциатов из взаимодействующих частиц. При этом физические, химические, и особенно биологические, свойства этих ассоциатов значительно отличаются от свойств образовавших их частиц. Кроме того, межмолекулярные водородные связи ответственны за агрегатное состояние вещества и его превращения при изменении внешних условий.

## **АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ**

Любое вещество состоит из совокупности очень большого числа частиц: атомов, молекул, ионов. Строение вещества определяется взаимным расположением образующих его частиц, обусловленным существующими между ними силами взаимодействия.

В зависимости от соотношения кинетической энергии молекул и потенциальной энергии межмолекулярного (межчастичного) взаимодействия, возможны различные состояния вещества - твёрдое, жидкое, газообразное, которые называются агрегатными состояниями.

При этом в качестве переходного агрегатного состояния рассматривается жидкокристаллическое.

Твёрдое, жидкокристаллическое и жидкое агрегатные состояния являются конденсированными, а газообразное – сильно разреженным. Плотность упаковки молекул в жидком и твёрдом состояниях примерно одинакова и резко отличается от плотности упаковки газов (при обычных условиях).

## **ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА**

Газ – это сильноразреженная однородная система, состоящая из отдельных молекул, далеко отстоящих друг от друга, которую можно рассматривать как единую динамичную фазу. Пар – также сильноразреженная,

но неоднородная система, представляющая собой смесь из отдельных молекул и неустойчивых небольших ассоциатов, состоящих из этих молекул. Вещество может находиться в чисто газообразном состоянии только при температурах выше критической. Большинство газов при давлении 1 атм и температуре выше 300 К можно рассматривать в приближении к идеальному газу. Вследствие незначительных сил межмолекулярного взаимодействия и наличия большого свободного объема для газов характерны: высокая скорость теплового движения и молекулярной диффузии, высокая сжимаемость.

Свойства идеального газа объясняются на основе следующих положений: объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с межмолекулярными расстояниями; между молекулами газа не действуют силы притяжения или отталкивания; средняя кинетическая энергия молекул газа пропорциональна его абсолютной температуре.

Поведение реального газа отклоняется от идеального, поскольку его молекулы имеют конечный объем и при столкновении молекул газа возникают силы притяжения, что особенно характерно для веществ, молекулы которых склонны к образованию ассоциатов. Поэтому газообразное состояние при температуре ниже критической переходит в парообразное. В паре, в отличие от газа, имеются, как указывалось выше, неустойчивые небольшие молекулярные ассоциаты, которые постоянно образуются и разрушаются. Из-за неустойчивости ассоциатов и большой разреженности поведение пара достаточно точно описывается законами, действующими для газообразного состояния.

## СТРОЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Внутреннее строение жидкостей и твердых тел во многом схоже и характеризуется упорядоченным расположением частиц. В жидкости вследствие относительно высокой подвижности частиц упорядоченность ограничивается ближним порядком с образованием небольших агрегатов, причем последние ориентированы друг относительно друга беспорядочно и часть пространства между ними остается не заполненной веществом. В структурном отношении для жидкости характерно наличие подвижного равновесия, обусловленного относительной свободой перемещения частиц. С понижением температуры стабильность таких агрегатов увеличивается, и вблизи температуры кристаллизации жидкости имеют квазикристаллическое строение.

Плотность упаковки - это основной признак, приближающий жидкость к твердому телу и резко отличающий её от газа. Вследствие плотной упаковки для жидкости характерно сильное взаимодействие между молекулами. В жидкости свободный объем, доступный для поступательного движения, составляет около 3 % от ее полного объема, а в газах - более 99,8 % при давлении 1 атм., поэтому жидкости, в отличие от газа, практически несжимаемы. Вследствие подвижности частиц в жидкостях отсутствует дальний порядок, поэтому они не имеют определенной формы.

Для жидкостей, в отличие от твердых веществ, характерно явление *изотропии*, проявляющееся в том, что физические свойства одинаковы в различных направлениях. Кроме того, жидкости отличаются от твердых тел по их отношению к деформирующим нагрузкам – жидкости при любых, сколь угодно малых, усилиях легко изменяют свою форму, что проявляется в текучести, которая для различных жидкостей в зависимости от их вязкости может меняться в широких пределах.

Для описания жидкого состояния веществ в настоящее время разрабатывается несколько теорий, базирующихся на различных моделях. Одной из них является так называемая модель *мерцающего ассоциата*, согласно которой внутри ассоциатов и между ними имеются свободные полости и отдельные частицы. Эти одиночные частицы, взаимодействуя с ассоциатами, приводят к отщеплению от них других отдельных частиц и т.д. Это приводит к тому, что ассоциаты имеют постоянно изменяющийся состав, что обуславливает чрезвычайно динамичный характер жидкого состояния.

Вследствие подвижности частиц для жидкого состояния характерны броуновское движение, диффузия и летучесть частиц. Важным свойством жидкости является вязкость. Интенсивность проявления этих свойств прежде всего зависит от силы взаимодействия между частицами, т.е. от их природы, а также от температуры, с увеличением которой размеры свободных полостей увеличиваются, а размеры ассоциатов уменьшаются.

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА.

Состояние вещества, характеризующееся наличием одновременно свойства и жидкости (текучесть), и кристалла (анизотропность), называется жидкокристаллическим (ЖК). Жидкокристаллическое состояние характеризуется упорядоченностью, промежуточной между кристаллом и жидкостью, поэтому ЖК состояние часто называют *мезофазным* (мезофаза).

Такое состояние характерно для веществ, молекулы которых имеют сильно вытянутую (стержнеобразную) или дискообразную форму, что обуславливает *анизотропность* свойств веществ. Анизотропность свойств обусловлена наличием в системе более крупных ассоциатов, имеющих упорядоченность, близкую к кристаллической, и определенную взаимную ориентацию осей симметрии этих частиц, сохраняемую даже при перемещении их относительно друг друга.

Текучесть объясняется тем, что в системе, как в обычной жидкости, имеются отдельные частицы, мелкие ассоциаты из них и полости между ними, постоянно перемещающиеся и взаимодействующие между собой.

Свойства веществ, находящихся в жидкокристаллическом состоянии, зависят не только от обычных факторов (состава, структуры молекул и характера их взаимодействия), но и от взаимного расположения их ассоциатов относительно друг друга, от согласованности и динамики их движения.

Жидкие кристаллы по своим реологическим свойствам похожи на обыкновенные жидкости, в то время как их электрические, магнитные,

оптические, механические и другие свойства аналогичны свойствам твердых кристаллов.

Как отмечалось выше, тенденция к образованию ЖК состояния наиболее выражена для тех веществ, молекулы которых имеют вытянутую или дискообразную формы. В этом случае анизотропия может возникать даже по чисто стерическим причинам – в силу невозможности разместить изотропным способом достаточно плотную систему анизодиаметрических частиц.

Среди природных соединений сильно вытянутую форму имеют молекулы целлюлозы, высших жирных кислот, фосфолипидов, гликолипидов, а дискообразную – молекулы стероидов, холестерина, желчных кислот и др. Для отдельных фрагментов молекул биополимеров (белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов) также может быть характерна анизометричность. Анизометричность молекул, обусловленная их формой, усиливается при наличии в их структуре одновременно неполярных и полярных фрагментов.

Жидкие кристаллы термодинамически устойчивы; на фазовой диаграмме им соответствует область, характеризующаяся температурой плавления, при которой твердые кристаллы переходят в жидкие, и температурой просветления, когда ЖК состояние превращается в истинно жидкое с изотропными свойствами. Ширина температурного интервала существования ЖК состояния тем больше, чем сильнее различие в энергиях межмолекулярного взаимодействия у анизометричных молекул или анизометричных молекулярных ассоциатов вдоль их длинной оси и перпендикулярно к ней.

Согласно статистической теории Майера и Заупе [10], наиболее важным фактором, определяющим вероятность возникновения жидкокристаллического состояния, являются силы дисперсионного взаимодействия. При переходе из изотропного состояния в жидкокристаллическое молекулы начинают ориентироваться параллельно друг другу; при этом существенно увеличивается вклад диполь-дипольной составляющей дисперсионного взаимодействия, в результате чего возникает дополнительный энергетический выигрыш, стабилизирующий жидкокристаллическое состояние. Величина этого энергетического выигрыша определяется анизотропией молекулярной поляризуемости:  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ , где  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  - поляризуемости в направлениях, параллельном и перпендикулярном длинной оси молекулы.

Было показано, что существенное влияние на величину энергетического выигрыша  $\Delta F$  оказывают силы, обусловленные стерическим межмолекулярным отталкиванием:

$$\Delta F = -AS^2 - BTS^2 - T \cdot \Sigma(S),$$

где  $S$  - степень упорядоченности;  $AS^2$  – энергия, обусловленная силами дисперсионного взаимодействия ( $A$  приблизительно пропорциональна анизотропии молекулярной поляризуемости);  $BS^2$  – энтропийный вклад, обусловленный упаковкой молекул в жидком кристалле;  $\Sigma(S)$  – энтропийный вклад, обусловленный ориентацией молекул.

Теория Майера–Заупе позволяет рассчитать температуру изотропного перехода  $T_{из}$ :

$$T_{из} = \frac{A}{4,55kv^2},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $A$  – молекулярная константа, включающая анизотропию молекулярной поляризуемости;  $v$  – мольный объем нематической фазы при температуре изотропного перехода.

Из формулы следует, что температура изотропного перехода повышается с увеличением анизотропии молекулярной поляризуемости, но снижается с увеличением мольного объема, зависящего от стерических факторов.

Жидкокристаллическое состояние может возникнуть в системе различными путями. Достижение жидкокристаллического состояния у веществ за счет их плавления называют *термотропией*; получение ЖК состояния путем растворения веществ, молекулы которых анизометричны и дифильны (содержат гидрофобный и гидрофильный фрагменты), называют *лиомотропией*. Третий путь образования жидкокристаллического состояния в системах, способных находиться в этом состоянии, заключается в индуцировании его под воздействием электрических, магнитных и акустических полей, которые могут вызвать переход одной мезофазы в другую, отличающуюся динамической упорядоченностью анизотропных ассоциатов.

В зависимости от характера молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы делятся на *сметические*, *нематические* и *холестерические*.

В сметических ЖК (их называют сметиками, обозначают S) молекулы располагаются в слоях (рис.1 а, б). Центры тяжести удлинённых молекул находятся в равноотстоящих плоскостях и подвижны в двух измерениях (на сметической плоскости). Длинные оси молекул могут располагаться перпендикулярно к плоскости сметического слоя (ортогональные сметики) или под некоторым углом (наклонные сметики). В самих слоях возможно упорядоченное или неупорядоченное расположение молекул. Все это обуславливает возможности образования различных полиморфных модификаций. Образование сметических фаз характерно для ЖК соединений, молекулы которых содержат длинные концевые алкильные или алкоксильные группы с числом атомов углерода  $\geq 4 - 6$ .

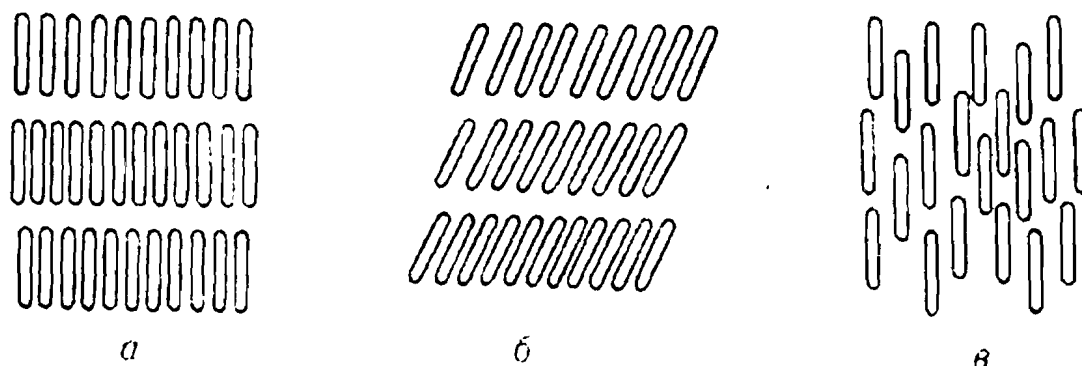


Рис. 1. Структура сметических (а и б) и нематических (в) жидких кристаллов (а - ортогональное, б - наклонное расположение молекул).

Нематические ЖК (нематики, N) характеризуются фиксированной ориентацией длинных осей молекул при беспорядочном расположении их центров тяжести (рис. 1 в). Нематические ЖК образуют соединения, в молекулах которых имеются короткие алкильные или алкоксильные группы с числом атомов углерода  $\leq 3$ .

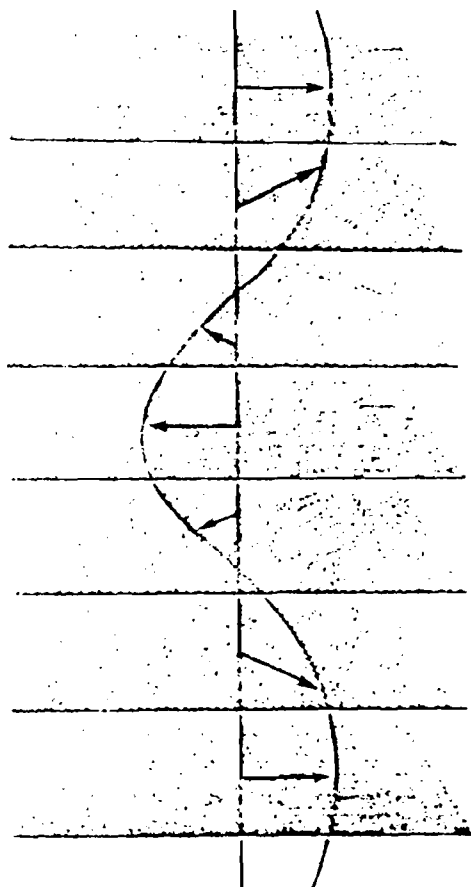


Рис. 2. Структура холестерических жидких кристаллов; пунктиром изображен шаг спирали; стрелки указывают направление длинных осей молекул

Холестерический тип ЖК (холестерики, Chol) (рис.2) образуется двумя типами соединений: производными оптически активных стероидов (главным образом холестерина) и нестероидными соединениями, принадлежащими к тем же классам соединений, которые образуют нематические ЖК, но обладающие хиральностью (алкил-, алкокси-, ацилоксизамещенные азометины, азо- и азоксисоединения и др.). В холестерических ЖК молекулы расположены так же, как в нематических, но в каждом слое молекулы повернуты относительно их расположения в соседнем слое на определенный угол. В целом реализуется винтообразная структура, описываемая спиралью с определенным шагом.

Вещества с дискообразными молекулами (дискотики, D) могут образовывать ЖК, в которых молекулы упакованы в колонки (имеется дальний порядок в ориентации плоскостей дискообразных молекул) (рис. 3 а) или расположены так же, как в нематиках (дальний порядок отсутствует) (рис. 3 б).

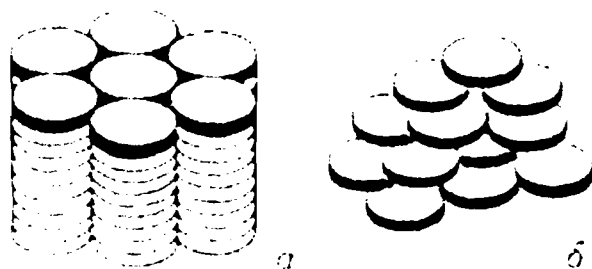


Рис. 3 Структура дискотических жидких кристаллов: а) колончатая фаза; б) нематическая фаза

Своеобразная структура жидкокристаллических соединений, обеспечивающая сочетание упорядоченности в расположении молекул с их высокой подвижностью, определяет широкие области практического использования жидких кристаллов.

Структура ЖК легко изменяется при нагревании, под воздействием механического напряжения, электрических, магнитных и др. полей, что приводит к изменению их оптических, электрических и др. свойств. Отсюда следует, что возможны управление этими свойствами с помощью сравнительно слабых внешних воздействий или регистрация указанных воздействий с помощью жидких кристаллов.

Например, если на первоначально прозрачный, однородно ориентированный тонкий слой нематического ЖК вещества наложить электрическое поле, при определенном напряжении поля происходит переориентация молекул, а при дальнейшем увеличении напряжения начинается турбулентное движение вещества. В результате образец начинает интенсивно рассеивать свет. Этот эффект динамического рассеяния света используется в системах обработки и отображения информации, в буквенно-цифровых индикаторах (электронные часы, микрокалькуляторы, дисплеи или плоские телевизионные экраны при сочетании ЖК дисплеев с интегральными схемами и т.п.), оптических затворах и других светоклапанных устройствах.

Широко применяется эффект селективного рассеяния света холестерическими ЖК. Спиральная структура холестериков определяет их высокую оптическую активность, которая на несколько порядков выше, чем у обычных органических жидкостей и твердых кристаллов, и способность селективно отражать циркулярно поляризованный свет видимого, ИК и УФ диапазонов. При изменении температуры, состава среды, напряженности электромагнитного поля изменяется шаг спирали, что сопровождается изменением оптических свойств, в частности, цвета. Это позволяет определять температуру по изменению цвета ЖК, контактирующего с поверхностью



какого-либо тела. Холестерические жидкие кристаллы применяются также для создания цветных дисплеев, термисторов, ювелирных изделий и т.д.

Жидкокристаллическая термография используется в технике для визуализации ИК, СВЧ излучений, в качестве неразрушающих методов контроля в микроэлектронике, а также в медицине для диагностики некоторых сосудистых заболеваний, опухолей и др.

Открытие явления жидкокристаллического состояния и сопутствующих ему необычных свойств, а также широкие возможности, которые открываются при использовании жидких кристаллов в науке и технике, привели в 80-е годы прошлого столетия к возникновению в учении о полимерах новой области – химии и физики жидкокристаллических полимеров. Было установлено, что ЖК состояние в полимерах и полимерных системах не только чрезвычайно распространено, но и представляет собой устойчивое равновесное фазовое состояние полимерных тел.

В полимерных системах может происходить жидкокристаллическое упорядочение всех трех известных типов: нематическое, холестерическое и смектическое. Простейшим из них является нематическое упорядочение, которое характеризуется тем, что направление цепей жесткоцепных макромолекул (или длинных осей мезогенных групп) имеют преимущественную ориентацию вдоль некоторой оси, а дальний трансляционный порядок в расположении молекул и звеньев при этом полностью отсутствует.

Жидкокристаллические полимерные расплавы часто называют термотропными полимерными жидкими кристаллами, поскольку для таких веществ жидкокристаллический переход наиболее естественно можно вызвать изменением температуры, а анизотропные полимерные растворы – лиотропными жидкими кристаллами.

Термотропные полимерные ЖК получают включением мезогенных групп в состав линейных и гребнеобразных макромолекул и другими методами. Мезогенные группы макромолекул легко ориентируются в мезофазе под действием внешних полей (механических, электрических, магнитных), а при последующем охлаждении полимера ниже температуры стеклования полученная анизотропная структура фиксируется в твердом состоянии.

Лиотропные жидкие кристаллы из жесткоцепных полимеров на стадии их переработки позволяют получить высокопрочные высокомолекулярные полимерные материалы. На основе полимеров можно получать также жидкокристаллические стекла, пленки, волокна и покрытия с заданными анизотропными свойствами.

Интенсивное развитие нового направления в полимерной химии быстро принесло практические результаты в создании высокопрочных химических волокон, а также материалов из ЖК полимеров, используемых в электрооптических устройствах и микроэлектронике.

Создание полимерных жидкокристаллических материалов позволяет не только значительно увеличить количество ЖК веществ, но и существенно расширить общие представления о природе жидкокристаллического состояния.

## ТВЕРДОЕ АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Большинство известных простых и сложных веществ в обычных условиях представляют собой твердые тела.

Как правило, носителем всех свойств твердого вещества (за исключением молекулярных кристаллов) является фаза. В жидком и газообразном состояниях, а также в молекулярных кристаллах носитель химических свойств – молекула, хотя представление о фазе к ним также может быть приложено. В связи с этим можно утверждать, что твердая фаза представляет собой высшую ступень химической организации вещества.

Различают термодинамическое и структурное понятия *фазы*. Фаза в термодинамическом понимании относится к системе в состоянии термодинамического равновесия (когда обеспечены условия свободного массопереноса и теплообмена как в объеме каждой фазы, так и в системе в целом), представляет собой однородную часть системы, имеющую поверхность раздела, отделяющую её от других частей.

В структурном понимании фазы отличаются друг от друга порядком в расположении молекул.

Переходы из одного агрегатного состояния в другое могут быть фазовыми и нефазовыми. При *фазовом* переходе одновременно с агрегатным изменяется и фазовое состояние. К таким переходам относятся плавление, кристаллизация, переход одной кристаллической модификации в другую, конденсация, испарение и сублимация.

Различают фазовые переходы первого и второго рода.

*Фазовый переход первого рода* представляет собой равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению. Такими свойствами системы являются энтропия и объем ( $S = -(\partial G/\partial T)_P$  и  $V = -(\partial G/\partial P)_T$ ). При фазовых переходах первого рода скачкообразно могут изменяться и вторые производные от энергии Гиббса. Примерами фазовых переходов первого рода являются взаимные переходы из одного агрегатного состояния в другое между твердыми, жидкими и газообразными состояниями вещества (плавление – кристаллизация, кипение – конденсация, возгонка – сублимация; аллотропические превращения: переход из одной кристаллической формы твердого вещества в другую). В системах с фазовыми переходами первого рода имеется возможность существования метастабильных состояний, например, переохлаждения или перегрева фаз, которые наблюдаются иногда при медленном переходе через температуру фазового перехода.

*Фазовый переход второго рода* – это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, в котором скачкообразное изменение претерпевают только вторые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению. Следовательно, при фазовом переходе второго рода скачкообразно изменяются только теплоёмкость  $C_p$ , коэффициент объёмного расширения  $\alpha$  и сжимаемость  $\beta$ :

$$C_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_P, \alpha = 1/V(\partial^2 G / \partial T \partial P), \beta = -1/V(\partial^2 G / \partial P^2).$$

При фазовых переходах второго рода непрерывно изменяются и первые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению (т.е. энтропия и объём); для переходов такого рода невозможно существование метастабильного состояния, каждая фаза может существовать только в пределах определенной температурной области. При фазовых переходах второго рода наблюдаются изменения упорядоченности частиц в пределах одного агрегатного состояния, которые происходят под действием градиента внешних полей или при определенной температуре, называемой температурой фазового перехода.

Примерами фазовых переходов второго рода являются переходы жидкого гелия в сверхтекучее состояние, металла - из обычного в сверхпроводящее состояние, железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние и др.

В общем случае, главное различие между фазовыми переходами первого и второго рода заключается в том, что при переходах первого рода прежде всего изменяется энергия частиц системы, а в случае переходов второго рода – упорядоченность частиц системы.

Переход вещества из твёрдого состояния в жидкое называется плавлением и характеризуется температурой плавления ( $T_{пл.}$ ); переход вещества из жидкого в парообразное состояние называется испарением и характеризуется температурой кипения ( $T_{кип.}$ ); переход пара в газ характеризуется критической температурой ( $T_{крит.}$ ). Для некоторых веществ с небольшой молекулярной массой и слабым межмолекулярным взаимодействием возможен непосредственный переход вещества из твердого состояния в парообразное, минуя жидкое. Такой переход называется *сублимацией*. Для таких веществ тройная точка находится при давлении выше атмосферного.

Все перечисленные процессы могут протекать и в обратном направлении и называются соответственно кристаллизацией, конденсацией и десублимацией.

Между агрегатными и фазовыми состояниями существует определенная взаимосвязь. Газообразное агрегатное и газообразное фазовое состояния совпадают. Вещество в жидком агрегатном состоянии находится в аморфном фазовом состоянии. Вещество в твердом агрегатном состоянии может существовать в двух фазовых состояниях – кристаллическом или аморфном. Вещество в кристаллическом фазовом состоянии находится в твердом агрегатном состоянии. Вещество в аморфном фазовом состоянии будет либо в жидком, либо в твердом агрегатном состоянии.

Вещество, находящееся в жидком состоянии, может переходить в твердое агрегатное состояние, либо изменяя фазовое состояние и образуя кристаллическую решетку, либо не изменяя фазового состояния и переходя в стеклообразное состояние (стекла – твердые по агрегатному состоянию, но аморфные по фазовому).

Возможность стеклообразования зависит от соотношения скорости охлаждения расплава (которая определяет изменение вязкости) и скорости диффузионного перемещения атомов в процессе образования упорядоченной кристаллической структуры. Если скорость изменения вязкости расплава сравнительно невелика, а ориентация атомов в равновесных положениях кристаллической решетки происходит быстро (как у металлических и ионных жидкостей), то стеклообразование отсутствует.

Таким образом, твёрдые вещества могут быть *кристаллическими* и *аморфными*.

Для кристаллических веществ характерен ряд особенностей, связанных с их структурой: *анизотропия, полиморфизм и изоморфизм*.

Регулярная структура кристаллических веществ характеризуется наличием ближнего и дальнего порядка, поэтому для большинства кристаллов характерна анизотропия – неодинаковость всех или некоторых физических и химических свойств вещества по разным направлениям, т.е. зависимость свойств от направления.

По характеру связи между атомами или структурными фрагментами различают *ковалентные, ионные, металлические* и *ван-дер-ваальсовы* кристаллы. Последняя группа включает, в частности, *молекулярные* кристаллы. Это деление (как и деление химической связи на типы) условно, однако типичные представители разных групп резко различаются по свойствам, например, по энергии кристаллической решетки - энергии, необходимой для разъединения твердого тела на отдельные атомы, ионы или молекулы, отнесенной к 1 моллю кристаллического вещества.

Многие кристаллические вещества в зависимости от условий (температура, давление) могут образовывать разную кристаллическую структуру. Это явление называется *полиморфизмом* (например, полиморфные модификации углерода: графит, алмаз, карбин и фуллерен).

Аморфные вещества характеризуются изотропностью и отсутствием фиксированной температуры плавления. *Изотропия* – одинаковость физических и химических свойств тела по всем направлениям, т.е. независимость свойств от направления изучения объекта.

Аморфное состояние наиболее характерно для веществ, молекулы которых состоят из  $10^4 - 10^6$  атомов, т.е. для полимеров, как органических, так и неорганических. Длинные молекулы полимеров легко изгибаются и переплетаются с другими молекулами, что и приводит к нерегулярности в расположении частиц. Следовательно, аморфные вещества, в отличие от кристаллических, имеют неоднородную структуру.

Аморфное состояние иногда называют *стеклообразным*, а иногда переохлажденной жидкостью, потому что оно молекулярно неупорядочено, что характерно для жидкостей. Оно возникает при понижении температуры, когда скорость охлаждения превышает скорость его отвердения. Аморфные вещества менее устойчивы, чем кристаллические, и поэтому любое аморфное тело со временем может перейти в результате экзотермического процесса в энергетически более устойчивое кристаллическое состояние.

Аморфные тела встречаются в виде двух форм: компактной (стеклообразное состояние) и дисперсной (например, сажа, аморфный кремний и т.д.). Компактное аморфное состояние представляет собой сильно переохлажденную жидкость и отличается от последней только отсутствием лабильного обмена местами между отдельными структурными ассоциатами, что обусловлено высокой вязкостью.

В дисперсном аморфном состоянии, представляющем собой тонкий порошок, состоящий из агрегатов, не имеющих упорядоченного строения, химическое взаимодействие между отдельными частицами полностью отсутствует. Обе формы аморфного состояния вещества в термодинамическом отношении метастабильны и при благоприятных условиях вещества способны кристаллизоваться с выделением теплоты.

## НАНОСТРУКТУРЫ

В настоящее время формируется новая междисциплинарная область знаний – нанонаука – дисциплина, рассматриваемая как совокупность знаний о фундаментальных свойствах вещества в нанометровом масштабе.

Появление нанотехнологий отождествляют с новой революцией в технике, т.к. результаты нанонауки реализуются в нанотехнологии путем создания новых материалов, функциональных структур и устройств, использующих атомный, молекулярный и нанометровый диапазон размеров объектов.

Уменьшение размеров частиц твердого вещества ниже некоторого порога приводит к значительному изменению их свойств. Пороговый размер частиц (*размерный эффект*), при котором происходит скачкообразное изменение свойств, для большинства известных к настоящему времени материалов варьируется от 1 до 100 нм. Поэтому в понятие о наноматериале необходимо включать не только размер частиц или их блоков, но и то скачкообразное изменение свойств вещества, которое происходит при достижении нанометрового размера составляющих его частиц.

Понятие наноматериала нельзя смешивать с понятием субмикроскопического материала (размерный эффект – микрометр,  $10^{-6}$  м), который в основном отличается от крупнокристаллических повышенной удельной поверхностью, что приводит к ускорению различных процессов с их участием, но не ведет к уменьшению энергии активации. Микрометр, как и нанометр, - количественная характеристика, однако между наноматериалами и субмикроскопическими материалами существует принципиальное различие.

Полагают, что именно наносостояние, а не субмикроскопическое состояние, является промежуточным между молекулярным и твердотельным состояниями. На нанометровых расстояниях формируются свойства твердого тела, поэтому именно в нанометровом расстоянии наблюдается значительное изменение свойств, т.к. длины, на которых проявляются основные физические силы в веществе, варьируются в диапазоне от 1 до 100 нм.

Известно, что разные типы взаимодействия – электрон-электронные, электрон-фоннонные, фонон-фононные, магнон-магнонные и т.д. – «простираются» на разные расстояния в одном и том же веществе. В конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах наночастиц, поэтому считают, что размер частиц вещества без учета свойств не может иметь фундаментального значения.

Наноматериалы, как правило, являются термодинамически неравновесными системами, их строительные блоки могут не обладать совершенной кристаллической структурой и часто имеют дефекты, иногда их состояние даже близко к аморфному.

В строительных блоках наноматериалов дальний порядок может быть сильно нарушен, а многочастичные корреляции в расположении атомов в этом случае определяются ближним порядком. Исходя из этого, более точное название наноматериалов должно звучать как «наноструктурированные материалы».

Существует много различных типов классификаций наноматериалов. Наиболее удачная классификация – по размерности строительных блоков, или структурных элементов, из которых они состоят. Основные типы наноматериалов – нуль- (0D), одно- (1D), дву- (2D) и трехмерные (3D).

К нульмерным относят нанокластерные материалы и нанодисперсии с изолированными друг от друга частицами; к одномерным – нановолоконные (нанопрутковые) и нанотубулярные материалы, причем длина волокон (прутков) или трубок может составлять от 100 нм до десятков микрометров.

К двумерным наноматериалам относят пленки нанометровой толщины. Часто наночастицы в 0D-, 1D- и 2D-наноматериалах расположены в какой-либо жидкой или твердой матрице или находятся на подложке.

К трехмерным наноматериалам (3D) относят порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические материалы, в которых 0D-, 1D- и 2D-частицы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела – *интерфейсы*. Пример трехмерного наноматериала – поликристалл с нанометровым размером зерен; в нем весь объем заполняется нанозернами, свободная поверхность зерен практически отсутствует, имеются только границы раздела зерен. Образование интерфейсов и «исчезновение» поверхности наночастиц в трехмерных наноматериалах принципиально важно для понимания природы их свойств.

Показано, что свойства сильно агломерированного нанопорошка могут существенно отличаться от свойств компактного наноматериала, состоящего из частиц такого же размера, как порошок. Для теоретического осмысления результатов, полученных при исследовании изолированных наночастиц и компактных наноматериалов, большое значение имеет разделение поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размером частиц) эффектов.

Круг наноматериалов, полученных к настоящему времени, достаточно широк. Наночастицы различных размеров уже находят применение в промышленности. Малые частицы и наноразмерные элементы применяют в

производстве различных авиационных материалов, например радиопоглощающих керамик, в матрице которых беспорядочно распределены металлические наночастицы.

Оптические свойства объектов с размерами много меньше длины волны оптического излучения изучает нанофотоника. В рамках этой науки определены возможности получения и использования наноразмерных квантовых точек, квантовых ям и квантовых проволок в неорганических полупроводниках; проводятся исследования линейных и нелинейных оптических эффектов.

Открытие в середине 80-х годов XX в *фуллеренов* явилось существенным вкладом в развитии нанохимии неметаллов. Классическим считается фуллерен, содержащий 60 атомов углерода. Он представляет собой сферическую структуру, на поверхности которой шестичленные кольца связаны между собой пятичленными циклами. Химия фуллеренов обширна и многообразна. Они характеризуются достаточной инертностью. При комнатной температуре фуллерены  $C_{40}$ - $C_{60}$  не взаимодействуют с активными оксидами азота, серы, с кислородом. Тем не менее ряд новых реакций с фуллеренами обнаружен – получены соединения  $C_{60}H_2$ ,  $C_{60}F_x$  ( $x \leq 48$ ),  $C_{70}F_y$  ( $y \leq 56$ ). Удалось внедрить частицы металлов внутрь и снаружи фуллеренов. На основе фуллеренов созданы не только соединения, обладающие сверхпроводимостью, но и вещества, по объемному модулю упругости и твердости превосходящие алмаз. Сверхтвердые материалы синтезировали из фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  при давлении до 13 ГПа и температуре до 1600°C. В настоящее время, после открытия углеродных нанотрубок, считается, что с ними будет связан переход к реальным нанотехнологиям.

Углеродные нанотрубки обладают высокой механической прочностью, поэтому возможно их использование при создании высокопрочных композитов. При этом углеродные нанотрубки в зависимости от расположения атомов углерода в их стенках проявляют полупроводниковую или металлическую проводимость. Благодаря этому их применяют как проводящие элементы в нанoeлектронике.

Соединяя углеродные нанотрубки, можно получать множество структур с разными свойствами. Синтез таких структур важен для применения в электронной технике.

Имеются многочисленные сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков, магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков, о существенном изменении теплоемкости и твердости металлов, об изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии достаточно хрупки.

О том, что свойства малых частиц и макроразмерных веществ различны, известно достаточно давно, однако для теоретического осмысления огромного массива экспериментальных результатов последних лет, целенаправленной разработки фундаментальных основ нанотехнологий необходимо

кооперирование подходов и методов исследования различных дисциплин - физики, химии, биологии, материаловедения и других естественных наук.

Вместе с тем, синтез наноматериалов непосредственно связан с научной дисциплиной, которая разрабатывает методы получения малоразмерных частиц, способы их стабилизации, исследует физико-химические свойства и предсказывает области их практического использования. Такой дисциплиной является нанохимия.

При этом следует отметить, что возникновение и развитие нанонауки и нанохимии как ее существенной составляющей отвечают современному развитию естествознания и перспективам их использования обществом.

## НАНОХИМИЯ

Развитие нанотехнологий в настоящее время признано самым перспективным направлением XXI века, причем одним из основных направлений нанонауки становится *нанохимия*, изучающая химические превращения веществ не в обычных условиях, а в условиях, обозначенных словами с приставкой «сверх», - при сверхвысоких энергиях и сверхнизких температурах, сверхвысоком давлении и сверхвысоком вакууме, при сверхнизких концентрациях и с участием сверхмалых или маломасштабных частиц.

Основными методами получения компактных наноматериалов являются: компактирование изолированных нанокластеров, полученных испарением и конденсацией, осаждением из растворов или растворением предшественников; кристаллизация аморфных сплавов; интенсивная пластическая деформация; упорядочение нестехиометрических соединений и твердых растворов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным.

Интерес химиков к наночастицам обусловлен тем, что исследования наночастиц различных элементов открывает новые явления в химии, которые невозможно описать на основе известных закономерностей. Изучение особенностей влияния размера и количества атомов в частице на физико-химические свойства и реакционную способность представляет собой одну из фундаментальных проблем современной химии.

В последнее время физико-химические свойства и реакции небольших частиц в газовой, жидкой и твердой фазах описывают в большей степени количеством атомов и молекул, а не размером в нанометрах. Оказалось, что в области размеров в 1 - 100 атомно-молекулярных диаметров наблюдаются эффекты, когда химические свойства зависят именно от числа атомов в частице.

Нанохимия - новая область, где пока еще четко не сформулированы решаемые проблемы, не определены объекты и методы исследования. Не определены четко в нанохимии и термины. Под термином «*кластер*» понимают



частицы, содержащие небольшое число атомов, под термином «наночастица» - более крупные агрегаты атомов.

В общем случае нанохимия исследует получение и химические свойства частиц и объектов, в которых размер хотя бы в одном направлении менее 10 нм. Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняется тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. В первом приближении для понимания и анализа химических размерно-зависимых свойств следует сравнивать реакционную способность компактных веществ, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров.

Наночастицы и кластеры металлов и неметаллов – важное состояние конденсированной фазы. Подобные системы имеют много особенностей и не наблюдаемых ранее новых химических и физических свойств.

В последнее время наночастицы рассматривают как промежуточные образования между атомами и молекулами, с одной стороны, и твердым состоянием – с другой. Основу нанообъектов (*нанофаза, наносистема, наноструктура, нанокомпозит*) составляют индивидуальные, изолированные наночастицы. С уменьшением размера частицы понятие фазы выражено менее четко; границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфным и кристаллическим состояниями вещества определить трудно.

Обычные химические представления, включающие понятия «состав – свойства», «структура – функция», дополняются в настоящее время терминами «размер» и «самоорганизация», что вызвано обнаружением новых фактов и закономерностей.

Самоорганизация – широко распространенное природное явление. В последнее время процессы самоорганизации в химии привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку предполагается использовать их в нанотехнологиях для самосборки высокопроизводительных схем для нанoeлектроники. Механизмы самоорганизации наночастиц до конца не выяснены. Считается, что к самоорганизации и упорядочению наночастиц в одно-, двух- и трехмерные ансамбли приводит определенная природа сил межчастичного взаимодействия, в качестве которых рассматриваются ван-дер-ваальсовы силы, силы капиллярного, электростатического, стерического взаимодействия и др.

Несмотря на успехи в развитии нанохимии, пока невозможно ответить на вопрос о зависимости свойств, например, металла от размера частиц. Для наночастиц металлов принято различать два типа размерных эффектов. Один – собственный, или внутренний, обусловленный специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы. Другой – так называемый внешний, являющийся размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, которое не связано с внутренним эффектом.

Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть обусловлена изменением свойства частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и

структурой электронной оболочки, симметрией граничных орбиталей самой металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы.

Внутренний размерный эффект в химии может возникать при изменении структуры частицы и увеличении локализации электронов под влиянием поверхности. Свойства поверхности воздействуют на стабилизацию частиц и их реакционную способность.

Кинетика реакций в маломасштабных системах с ограниченной геометрией отличается от классической, которая не учитывает флуктуаций концентрации реагирующих частиц. Образованиям с небольшим числом взаимодействующих молекул свойственны относительно большие колебания количества реагентов, что приводит к несовпадению во времени изменений концентрации реагентов на поверхности различных по размерам наночастиц и, как следствие, к их разной реакционной способности.

Поскольку в наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, их доля увеличивается с уменьшением размера частиц. Соответственно возрастает и вклад поверхностных атомов в энергию системы. Отсюда возникает ряд термодинамических следствий, в том числе зависимость температуры плавления наночастиц от размера. Например, если температура плавления золота, находящегося в компактном состоянии, составляет 1340 К, то при переходе к частицам размером 2 нм температура плавления уменьшается на 1000 градусов.

С размером, влияющим на реакционную способность, связаны и такие свойства частиц, как изменение температуры полиморфных превращений, повышение растворимости, сдвиг химического равновесия.

Теоретические исследования термодинамики малых частиц позволяет утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Установлено, что изменение размера нанокристалла металла управляет переходом «металл – неметалл». Это явление имеет место при размере частиц диаметром не более 1 - 2 нм и тоже может отражаться на реакционной способности системы.

На основании экспериментального материала можно сделать вывод, что размерные эффекты в химии – это явления, выражающиеся в *качественном* изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от *количества* атомов или молекул в частице вещества.

Обнаружена определенная периодичность в зависимости химических и физических свойств наночастиц металлов от числа атомов в частице, формы и способа организации. В этой связи предпринимаются попытки создать электронные и геометрические таблицы кластеров и наночастиц металлов.

На примере атомов натрия показано, что частицы  $\text{Na}_3$ ,  $\text{Na}_9$  и  $\text{Na}_{19}$  являются одновалентными, а галогеноподобные кластеры  $\text{Na}_7$  и  $\text{Na}_{17}$  обладают повышенной активностью. Наименьшую активность имеют частицы с закрытыми электронными оболочками  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Na}_8$ ,  $\text{Na}_{18}$ , и  $\text{Na}_{20}$ . Приведенная аналогия для небольших кластеров, когда изменение свойств определяется

электронной структурой, позволяет ожидать в реакциях с подобными частицами возникновение новых химических явлений.

Для кластеров натрия в несколько тысяч атомов также обнаружено явление периодичности в стабильности. Показано, что при наличии в частице более 1500 атомов Na преобладает влияние геометрической упаковки в закрытые оболочки, подобные инертным газам. Оказалось, что в частицах с малым числом атомов определяющее значение для активности имеет электронная структура каждого кластера, а для частиц, содержащих десятки тысяч атомов, – строение геометрической оболочки частицы.

С проблемой установления зависимости химических свойств от размера участвующих в реакции частиц тесно связаны проблемы получения наночастиц и процессы их стабилизации, т.к. высокая химическая активность атомов металлов и неметаллов сохраняется в образующихся из них димерах, тримерах, кластерах и даже в наночастицах с большим числом атомов. Высокая активность кластеров и частиц металлов обусловлена в первую очередь некомпенсированностью поверхностных связей. Сохранение и изучение таких частиц в индивидуальном виде возможно только с помощью различных стабилизаторов.

В нанохимии много внимания уделяется проблеме управления не только размерами, но и формой получаемых наночастиц металлов, которые, как правило, обусловлены соотношением скоростей процессов нуклеации и роста частиц. Для управления формой и размером наночастиц широко применяются микроэмульсии, полимерные пленки из мономеров, полимеризующихся при низких температурах, а также вещества, легко переходящие в жидкокристаллическое состояние и др.

Наночастицы некоторых металлов сферической и цилиндрической формы проявляют уникальные свойства. В частности, при фотовосстановлении солей серебра получены, кроме сферических наночастиц, наностержни длиной до 80 нм с характерным оптическим поглощением в области 500 – 800 нм. Такого типа объекты могут найти применение для устройств, используемых в электронике и оптике, в которых, как правило, нужны структуры типа «ядро – оболочка» с контролируемыми свойствами, нанесенные на твердые подложки.

Высокоорганизованные массивы гибридных металлополупроводниковых наночастиц типа «ядро – оболочка» могут найти применение также в качестве газовых сенсоров. Например, экспериментально установлено, что допирование медью диоксида олова увеличивает его чувствительность и селективность к сероводороду. Отсюда видно, что нанотехнологии открывают большие возможности для получения газочувствительных материалов нового типа и в то же время позволяют контролировать наноразмерную структуру традиционных материалов.

Многие области нанотехнологии основаны на физическом и химическом взаимодействии наночастиц различных форм и размеров. Чтобы использовать наноматериалы в качестве сенсоров и катализаторов, необходимо знать особенности таких материалов, проявляющиеся в процессе их получения.

Открытие углеродных нанотрубок, которые широко используются для изготовления различных электронных устройств, полевых эмиттеров электронов, сверхпрочных зондов микроскопов, сенсоров и т.д., послужило толчком к активным поискам подобных частиц на примере других соединений. В настоящее время обнаружены неслоистые нанотрубчатые соединения на примере нитридов алюминия и галлия. Получены нанопояса и наноленты на основе оксидов, карбидов и нитридов алюминия. Наночастицы конусной игольчатой формы созданы на примере карбидов кремния и углерода, оксида цинка, нитрида алюминия.

Все методы синтеза наночастиц можно разделить на две большие группы: первая объединяет способы, позволяющие только получать и изучать наночастицы. Сюда можно отнести конденсацию при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение. На основе этих методов трудно создавать новые материалы.

Вторая группа включает методы, позволяющие на основе наночастиц получать наноматериалы и нанокомпозиты. Сюда относятся в первую очередь различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы и др.

Такое деление условно, однако методы синтеза можно представить как способы получения наноразмерных частиц путем укрупнения отдельных атомов или путем диспергирования. Тогда нижней границей нанохимии можно рассматривать единичные атомы, а верхней – количество атомов в кластере, увеличение числа которых не ведет к качественным изменениям химических свойств. При этом надо отметить, что структура наночастиц одних и тех же размеров, получаемых путем диспергирования и путем построения из атомов, может различаться, т.к. при диспергировании компактных материалов, как правило, сохраняется структура исходного образца, а в случае агрегации атомов наночастицы могут иметь другое пространственное строение, которое влияет на их электронную структуру, а значит, и химические свойства. Показано, например, что у частиц размером в 2-4 нм наблюдается уменьшение постоянной решетки. Это обстоятельство поднимает вопрос о выполнении на наноуровне закона постоянства химического состава.

В настоящее время интенсивно развивается область исследований по разработке методов получения и одновременной стабилизации наночастиц, например, методы химического восстановления, в которых восстановитель является одновременно и стабилизатором. К подобным соединениям относятся многие N-S-содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ), тиолы, полимеры с функциональными группами, характеризующиеся восстановительными свойствами.

Для предотвращения агрегации различных наночастиц одна активная частица не должна касаться другой. Это достигается либо наличием одноименных зарядов, либо стерическим отталкиванием гидрофобных цепей стабилизатора. Найдено, что минимум расстояния между двумя частицами должен быть не менее удвоенной длины молекул стабилизатора.

Для получения наночастиц металлов и их соединений используются также мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров. Например, гибридные матрицы на основе полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными ПАВами использованы как наноструктурированные среды для восстановления различных солей платины боргидридом натрия и гидразином.

Другой пример: наночастицы кристаллического висмута размером менее 10 нм получают восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе диизооктилсульфосукцината натрия (принятое обозначение АОТ). При выдерживании смеси мицеллярных растворов восстановителя и соли висмута в течение нескольких часов осаждались частицы висмута. Если же для защиты от окисления кристаллических частиц висмута использовали полимеры, то размеры частиц увеличивались до 20 нм.

В настоящее время ведутся активные поиски способов получения макромолекул, которые можно применять в качестве матриц для синтеза наночастиц. Предложен оригинальный метод использования полиэтилена высокого давления для стабилизации наночастиц металлов. Полиэтилен имеет пустоты, в которых могут стабилизироваться наночастицы. Увеличения доступности пустот достигали диспергированием полимера в нагретом углеродном масле. Молекулы масла проникают в глубь полимерных глобул и делают их более доступными для металлосодержащих соединений, при термодеструкции которых и образуются наночастицы металлов. Метод позволяет получать также порошкообразные металлосодержащие полимеры. Имеются работы, в которых предложено получение коллоидных организованных пористых структур на основе полистирола.

В последнее время уделяется много внимания монодисперсным коллоидным частицам из полимерных материалов. Это связано с возможностями их применения в биосенсорах, нанофотонике, коллоидной литографии, в качестве пористых мембран и исходных материалов для структур полых и типа «ядро – оболочка».

Известны работы, в которых для стабилизации наночастиц металлов активно используются дендримеры на основе полиамидаминов и их различных модификаций. Дендримеры представляют собой сильноветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы.

Это новый тип макромолекул, сочетающих высокие молекулярные массы и низкую вязкость растворов с наличием объемной формы и пространственной структуры. Дендримеры являются естественными нанореакторами, их размеры изменяются в пределах от 2 до 15 нм. Дендримеры с малым числом промежуточных звеньев существуют в «открытой» форме, а с большим количеством звеньев образуют сферические трехмерные структуры. Концевые группы дендримеров можно модифицировать гидроксильными, карбоксильными или углеводородными группами.

Монодисперсные сферические полиамидаминные дендримеры проницаемы для низкомолекулярных реагентов. Размер получающихся наночастиц можно регулировать изменением соотношения концентраций реагентов, концевых аминогрупп или диаметра монодисперсных сферических частиц дендримеров. Дендримеры различной генерации и с разными концевыми функциональными группами оказались также удобными темплатами для синтеза моно- и биметаллических частиц металлов малых размеров.

Пример использования дендримеров в качестве микрореактора можно представить следующим образом: введение в водный раствор дендримера, содержащего первичные и вторичные аминогруппы, раствора, например,  $\text{HAuCl}_4$ , приводит к появлению протонированного дендримера с противоионом в виде  $\text{AuCl}_4^-$ . При восстановлении анионов  $\text{AuCl}_4^-$  восстановителем (например, боргидридом натрия) образуются частицы золота размером 1 – 5 нм.

Если использовать смесь двух солей металлов, то в дендримерах можно получить биметаллические наночастицы размером в несколько нанометров. Наиболее подробно изучены биметаллические частицы на основе серебра и золота. Эти материалы проявляют различные оптические свойства, которые зависят от процентного содержания элементов в композиции и их геометрической организации.

Частицы биметаллического катализатора (например, Pd-Au или Pd-Pt), полученные в дендримерах по типу «ядро-оболочка» при селективном восстановлении металла оболочки на ядре первого металла, показывают более высокую каталитическую активность по сравнению со смесью аналогичных монометаллических частиц.

В настоящее время для формирования наночастиц металлов активно применяются также пористые неорганические материалы типа цеолитов. Твердые цеолиты, имеющие поры и каналы строго определенных размеров, являются удобными матрицами для стабилизации наночастиц с заданными свойствами. При получении наночастиц в порах цеолитов используют либо прямую адсорбцию паров металлов в обезвоженных порах цеолитов, либо метод, основанный на химических превращениях введенных в поры солей металлов в виде металлокомплексных и металлоорганических соединений. Подобных путем, например, в каналах молекулярных сит были получены нанопроволоки диаметром 3 нм и длиной в сотни нм.

Размер формирующихся в присутствии макромолекул частиц металлов зависит от условий образования полимером защитной оболочки. Если полимер является недостаточно эффективным стабилизатором, то рост частицы может продолжаться и после ее связывания с макромолекулой. Изменяя природу мономера и отвечающего ему полимера в растворе, можно контролировать размер и форму получаемых частиц.

Предложен способ получения пленок последовательным осаждением наночастиц на растворимой подложке (например, парафин и ацетилцеллюлоза на стеклянной пластинке). При достижении желаемой толщины пленки слой целлюлозы отделяли, и весь образец растворяли в ацетоне. Полученную таким

образом суспензию можно наносить на любые пористые или твердые носители. Пленки, содержащие однородные магнитные наночастицы размером 10 нм, можно использовать в компьютерных устройствах памяти.

Приведенные примеры иллюстрируют значение синтетических и природных полимерных материалов для создания и развития нанотехнологий.

Вместе с тем, одним из наиболее распространенных способов получения нанопленок является осаждение из газовой фазы атомов металлов на поверхности. Температура и связанная с ней подвижность частиц являются основными факторами, определяющими самоорганизацию и формирование поверхностных наноструктур из индивидуальных кластеров.

В настоящее время контроль формы наночастиц считается одной из важных проблем. Для управления формой и размером наночастиц серебра использован основанный на применении ультразвука метод импульсной соноэлектрохимии. Установлено, что форма частиц (сферическая или стержнеобразная) зависит от длительности импульса и концентрации раствора соли серебра. Диаметр стержней составлял 10 – 20 нм. В некоторых случаях на их поверхности имелись выпуклости, которые могли развиваться в дендриты.

Другим способом получения и стабилизации наночастиц является криохимический синтез при низких (77 К) и сверхнизких (4 -10 К) температурах методом матричной изоляции. Суть этого метода заключается в конденсации паров металлов в избытке инертного газа (Ag и Xe) на поверхность, охлаждаемую до 10 – 12 К. Значительное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация.

На формирование частиц в процессе криоконденсации наиболее сильное влияние оказывают: скорость достижения атомами охлаждаемой поверхности; скорость потери атомами избыточной энергии через взаимодействие с конденсатом; скорость удаления кластеров из области повышенной концентрации атомов.

Получение наночастиц металлов путем соконденсации на холодной поверхности позволяет легко вводить в их состав различные добавки, изменяющие физико-химические свойства системы.

Одно из направлений по созданию недорогих и возобновляемых источников энергии основано на разработке солнечных элементов на органических соединениях. Широкие возможности в этой области открывает использование гибридных наноматериалов. Например, солнечные элементы были получены на основе четвертичной самоорганизации различных порфиринов (доноры) и фуллеренов –  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (акцепторы) путем их кластеризации с наночастицами золота на структурированной пленке диоксида олова. Найдено, что созданная композиция по конверсии энергии в 45 раз эффективнее системы, состоящей из порфирина и фуллерена.

Приведенные в этом разделе примеры и факты являются лишь небольшой частью имеющихся разработок. В настоящее время наблюдается лавинообразное появление экспериментальных фактов нанохимии, которое приводит к обнаружению необычных явлений, не укладывающихся в

традиционные представления. Новые факты требуют времени для их осознания, понимания и теоретической интерпретации; требуют серьезной модификации представлений, развитых ранее для систем, включающих тысячи и миллионы атомов.

Таким образом, современные тенденции развития нанонауки позволяют утверждать, что значение нанохимии будет возрастать, а ее вклад в науку и технологию XXI века непрерывно увеличиваться.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Типы межмолекулярных взаимодействий.
2. Особенности водородной связи (ВС) – зависимость энергии ВС от природы электроотрицательного атома.
3. Гидрофобные взаимодействия как дисперсионные притяжения неполярных фрагментов молекулы.
4. Типы агрегатных состояний веществ.
5. Строение жидкостей. Модель мерцающего ассоциата.
6. Зависимость свойств жидкого состояния вещества от особенностей строения.
7. Анизотропность свойств жидкостей. Текучесть и вязкость как особенности жидкого состояния.
8. Какое состояние называется жидкокристаллическим?
9. Какой процесс характеризует температура изотропного перехода?
10. От чего зависит ширина температурного интервала существования ЖК состояния?
11. Типы жидкокристаллических состояний.
12. Охарактеризуйте структуру смектических, нематических, холестерических и дискотических ЖК.
13. Приведите примеры практического использования жидкокристаллического состояния веществ.
14. Какие ЖК называются термотропными и лиотропными?
15. Какие типы макромолекул могут образовывать жидкокристаллические состояния?
16. Термодинамическое и структурное понятия фазы.
17. Фазовые переходы первого и второго рода.
18. Фаза как носитель свойств твердого вещества.
19. Взаимосвязь между агрегатными и фазовыми состояниями.
20. Условия перехода из жидкого состояния в стеклообразное и кристаллическое.
21. В чем отличие аморфного и кристаллического состояний?
22. Типы кристаллических решеток.
23. Охарактеризуйте понятия анизотропии, полиморфизма и изоморфизма.
24. Приведите примеры проявления полиморфизма.
25. Что изучает нанонаука?
26. Что означает размерный эффект?



- 27. Приведите классификацию наноматериалов.
- 28. Приведите примеры проявления новых свойств веществ в зависимости от размера наночастиц.
- 29. Какие свойства фуллеренов вам известны?
- 30. Что изучает нанохимия?
- 31. Как можно классифицировать методы синтеза наночастиц?
- 32. Что означают в нанохимии термины «кластер» и «наночастица»?
- 33. Почему необходима стабилизация индивидуальных наночастиц?
- 34. Приведите примеры зависимости реакционной способности кластеров натрия от числа атомов.
- 35. Приведите примеры применения органических и неорганических полимеров для стабилизации моно- и биметаллических наночастиц.
- 36. Охарактеризуйте преимущества низких температур при изучении реакций с участием частиц металлов.
- 37. Что такое нанореактор?
- 38. Объясните, почему мицеллы и дендримеры можно использовать для стабилизации наночастиц?
- 39. Приведите примеры применения пористых структур для стабилизации наночастиц.
- 40. Назовите известные вам формы наночастиц. Приведите примеры.

## РАЗДЕЛ 2. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ПОЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Строение и свойства вещества определяются природой образующих его частиц, характером их взаимодействия между собой и окружающей средой, зависят от расположения и движения образующих их частиц. Поэтому прежде всего необходимо рассмотреть состояния отдельных частиц.

При этом, как указывалось выше, последовательное изучение строения и свойств вещества должно происходить на основе возрастающей сложности его организации: от изолированных атомов к молекулам и далее – к веществам в конденсированном состоянии.

При изучении материального мира принято выделять исследуемый объект (мысленно или реально) и называть его *системой*, а всё остальное рассматривать как окружающую среду. Система может состоять из отдельной частицы (молекулы, атома, электрона и т.д.) или из многих частиц.

Важной характеристикой молекул является дипольный момент, который служит мерой полярности молекул, и электронная поляризация (рефракция). Определение дипольного момента молекулы позволяет сделать заключение о характере химической связи (ионная, полярная или ковалентная) и о геометрической структуре молекулы.

Дипольные моменты молекул могут быть измерены различными методами. Широкое применение находят методы П.Дебая, основанные на измерении статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  веществ в газообразном состоянии и в разбавленных растворах полярных веществ в неполярных растворителях.

Между взаимодействующими атомами, которые различаются по электроотрицательности, возникают полярные связи. В результате смещения электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома возникает электрический диполь  $\mu$ . Он представляет собой два заряда  $q$ , равных по величине, но различных по знаку, находящихся на некотором расстоянии  $\ell$  друг от друга. Вокруг диполя существует электрическое поле, напряженность которого зависит от электрического заряда. Величина собственного дипольного момента  $\mu_c$  представляет собой произведение электростатического заряда  $q$  на длину диполя  $\ell$ :

$$\mu_c = q \cdot \ell.$$

Электростатический заряд  $q$  может быть представлен как  $q = \delta \cdot e$ , где  $\delta$  – эффективный заряд диполя,  $e$  – заряд электрона. Эффективный заряд  $\delta$  возникает в результате перераспределения электронной плотности при образовании молекулы, он соответствует степени ионности химической связи. Зная экспериментальное значение дипольного момента, можно рассчитать эффективный заряд:  $\delta = \mu / (e \cdot \ell)$ .

Дипольный момент измеряется в Кл·м, однако более удобной оказалась внесистемная единица измерения – Дебай (D):  $1 D = 3,336 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

В зависимости от геометрической формы молекулы результирующий дипольный момент может иметь разные значения – от нуля для симметричных молекул ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SF}_6$  и др.) и высоких значений – для несимметричных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

Для многоатомных молекул следует различать понятие о дипольных моментах отдельных связей и молекулы в целом. Дипольный момент – векторная величина, условно направленная от отрицательного заряда к положительному (в химии обычно принимают обратное направление). При наличии нескольких связей в молекуле, их электрические диполи складываются по правилу параллелограмма.

Дипольные моменты сложных органических молекул по векторной схеме рассчитывают, используя так называемые групповые моменты, характеризующие значение и направление вектора дипольного момента молекулы, содержащей ту или иную группу атомов X, связанную с фенильным ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) или метильным ( $\text{CH}_3$ ) радикалом. Групповому дипольному моменту приписывают знак «плюс», если положительный полюс диполя молекулы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  (или  $\text{CH}_3\text{X}$ ) находится на заместителе X (электронодонорные заместители –  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$  и т.п.). Электроотрицательные заместители –  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$  и т. п., являющиеся центрами отрицательного заряда, характеризуются отрицательным значением группового момента.

Расчет дипольного момента молекул, содержащих два заместителя  $\text{X}_1$  и  $\text{X}_2$ , производится по формуле:

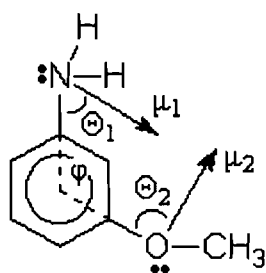
$$\mu_0 = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\varphi)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – групповые моменты заместителей;  $\theta$  – угол между вектором группового момента заместителя и направлением связи последнего с соседним атомом углерода;  $\varphi$  – угол между направлениями заместителей  $\text{C-X}_1$  и  $\text{C-X}_2$ . Для групп, симметричных относительно своей связи с остальной частью молекулы,  $\theta = 0$ .

Значения групповых моментов некоторых заместителей и соответствующие им углы  $\theta$  приведены в табл. 1.

Пример расчета дипольного момента по векторной схеме:

Молекула м-Анизидина



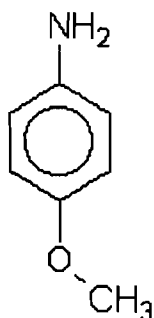
$$\mu_1 = 1,53\text{D} \quad \theta_1 = 48,5^\circ$$

$$\mu_2 = 1,28\text{D} \quad \theta_2 = 72^\circ$$

$$\varphi = 120^\circ$$

$$\mu_0 = (1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 120^\circ)^{1/2} = 1,89 \text{ D.}$$

Молекула п-Анизидина



$$\mu_{\text{NH}_2} = 1,53\text{D} \quad \theta_1 = 48,5^\circ$$

$$\mu_{\text{OCH}_3} = 1,28\text{D} \quad \theta_2 = 72^\circ$$

$$\varphi = 180^\circ$$

$$\mu_0 = (1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 180^\circ)^{1/2} = (2,34 + 1,64 - 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cdot 0,663 \cdot 0,309)^{1/2} = 1,78 \text{ D.}$$

Экспериментальное значение для молекулы п-Анизидина  $\mu_0 = 1,80 \text{ D.}$

Таблица 1

Значения групповых моментов (в D) для расчета дипольных моментов молекул по векторной схеме

Группа (X)	$\mu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-X})$	$\theta^\circ$	$M(\text{CH}_3\text{-X})$	$\theta^\circ$
CN	-4,05	0	-3,47	0
NO <sub>2</sub>	-4,01	0	-3,10	0
CHO	-2,96	146	-2,49	125
COCH <sub>3</sub>	-2,96	132	-2,75	120
COOCH <sub>3</sub>	-1,83	110	-1,75	110
COOH	-1,70	106	-1,63	106
Cl	-1,59	0	-1,87	0
Br	-1,57	0	-1,82	0
I	-1,40	0	-1,65	0
CH <sub>3</sub>	0,37	0	0	0
OCH <sub>3</sub>	1,28	72	1,28	124
NH <sub>2</sub>	1,53	48,5	1,46	91
N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,58	30	0,86	71

При помещении в статическое электрическое поле полярная молекула ориентируется по силовым линиям поля, и помимо этого она испытывает еще дополнительную деформацию, связанную со смещением общего электронного облака молекулы в сторону положительного электрода и положительных ядер – в сторону отрицательного. В результате к собственному дипольному моменту молекулы в электрическом поле добавляется момент, индуцированный внешним полем:

$$\mu = \mu_c + \mu_{\text{инд}}$$

Индуцированный дипольный момент молекулы  $\mu_{\text{инд}}$  линейно зависит от напряженности локального электрического поля  $E_{\text{лок}}$ , действующего на молекулу:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{инд}} \cdot E_{\text{лок}}$$

Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  имеет определенный физический смысл и называется индукционной ( $\alpha_{\text{инд}}$ ), или *деформационной поляризуемостью* ( $\alpha_{\text{деф}}$ ). Индуцированный дипольный момент исчезает, как только поле снимается: при  $E_{\text{лок}} = 0$  и  $\mu_{\text{инд}} = 0$ . Поляризуемость имеет размерность  $\text{м}^3$  или  $\text{см}^3$ ; значение поляризуемости примерно равно кубу радиуса молекулы, представляемой в виде сферы. Следовательно, объем молекулы может быть найден как  $(4\pi/3) \cdot \alpha_{\text{деф}}$ . Тогда общий объем одного моля молекул будет равен:

$$\Sigma V_{\text{м}} = (4\pi/3) \cdot N_{\text{А}} \cdot \alpha_{\text{деф}},$$

где  $N_{\text{А}}$  – число Авогадро.

Деформационная поляризуемость включает в себя электронную и атомную составляющие:  $\alpha_{\text{деф}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}$ . В случае полярной молекулы поляризуемость включает еще и ориентационную составляющую  $\alpha_{\text{ор}}$ .

$$\alpha = \alpha_{\text{деф}} + \alpha_{\text{ор}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{ор}}$$

Установлено, что ориентационная составляющая поляризуемости  $\alpha_{\text{ор}}$  связана с собственным дипольным моментом молекулы  $\mu_{\text{с}}$  соотношением:

$$\alpha_{\text{ор}} = \mu_{\text{с}}^2 / 3kT,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Если мы имеем дело не с одной молекулой, а с веществом, содержащим моль (число Авогадро  $N_{\text{А}}$ ) молекул, удобнее оперировать не поляризуемостью, а так называемой поляризацией вещества  $P_{\text{м}}$  в электрическом поле:

$$P_{\text{м}} = \mu \cdot N_{\text{А}} / V_{\text{м}},$$

где  $V_{\text{м}} = M/d$  – это мольный объем вещества.

Поляризация вещества тоже зависит от напряженности внешнего электрического поля  $E$ :

$$P_{\text{м}} = [(\epsilon - 1) / 4\pi] \cdot E. \quad (2)$$

Здесь  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества;  $\epsilon = c/c_0$ ,  $c_0$  и  $c$  – емкость конденсатора в вакууме и с веществом. Значение  $\epsilon$  показывает, во сколько раз уменьшается энергия кулоновского взаимодействия между зарядами в диэлектрике по сравнению с вакуумом. Уменьшение этой энергии увеличивает степень поляризуемости вещества. Если вещество поместить во внешнее электрическое поле, создаваемое конденсатором, то емкость конденсатора возрастает в  $\epsilon$  – раз. Возрастание емкости (в результате уменьшения силы электрического поля) вызывается не только наличием постоянного дипольного момента, присущего молекулам данного вещества, но и их деформацией под действием поля.

Связь между напряженностями внешнего  $E$  и локального  $E_{\text{лок}}$  электрических полей дается соотношением:

$$E_{\text{лок}} = [(\epsilon + 2) / 3] \cdot E. \quad (3)$$

Комбинируя эти соотношения, получаем формулы Клаузиуса-Моссотти (4, 5) для мольной поляризации вещества в постоянном электрическом поле (для неполярных молекул):

$$P_{\text{м}} = [(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)] \cdot V_{\text{м}} = (4\pi/3) \cdot N_{\text{А}} \cdot \alpha; \quad (4)$$

или:

$$P_m = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot M/\rho = (4\pi/3) \cdot N_A \cdot \alpha. \quad (5)$$

При объединении этих формул получается уравнение, впервые полученное П.Дебаем:

$$P_m = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot V_m = (4\pi/3) \cdot N_A \cdot (\alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} + \mu_c^2/3kT). \quad (6)$$

Уравнение Дебая является точным для разреженных газов и лишь приближенно выполняется для слабо полярных жидкостей и практически не применимо к жидкостям с высокой диэлектрической проницаемостью.

Уравнение Дебая не учитывает взаимодействия между полярными молекулами, поэтому для экспериментального определения дипольного момента молекул используют метод разбавленных растворов. При разбавлении раствора, содержащего полярное вещество (например, ацетон  $(CH_3)_2CO$ ), в неполярном растворителе (например, в четыреххлористом углероде  $CCl_4$ ), взаимодействие между молекулами ацетона уменьшается по мере того, как увеличивается расстояние между ними. При использовании этого метода диэлектрические свойства раствора определяют по изменению электрической емкости конденсаторов, заполненных растворами полярного вещества различной концентрации. При этом емкость конденсаторов возрастает с увеличением содержания полярного вещества. При экстраполяции значений емкости до концентраций, равных нулю, находят поляризацию вещества при бесконечном разведении  $P_\infty$ .

Общая поляризация вещества складывается из атомной поляризации, электронной поляризации и ориентационной поляризации. Атомная и электронная поляризации связаны со смещением частиц во внешнем электромагнитном поле, смещение ядер и электронов происходит мгновенно вслед за движением вектора электрической индукции и не зависит от условий опыта. Ориентационная поляризация связана с выстраиванием дипольных молекул по внешнему полю и зависит от температуры (для низкомолекулярных жидкостей она уменьшается с ростом температуры, так как броуново движение сбивает ориентацию частиц).

Если пренебречь атомной поляризацией, а молекулярную рефракцию приравнять к электронной поляризации вещества  $R_m$ , то молярная поляризация при бесконечном разведении может быть определена как:

$$P_\infty = R_m + \frac{4}{9} \frac{\pi N_A}{kT} \mu^2. \quad (7)$$

Отсюда дипольный момент для веществ, находящихся в жидком и твердом состояниях, при подстановке значений постоянных будет:

$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{(P_\infty - R_m)T}. \quad (8)$$

Следует отметить, что точность определения дипольных моментов при таком способе имеет погрешность, так как здесь не учитывается эффект поляризации молекул растворителя, а также нелинейность зависимости поляризации растворенного вещества от молярной доли.

Из формулы (7) видно, что поляризация является линейной функцией обратной температуры:  $P_{\infty} = a + b/T$  (7 а); если известно несколько значений поляризации при бесконечном разведении при разных температурах, то по наклону, найденному из графика зависимости  $P_{\infty}$  от  $1/T$ , можно определить дипольный момент. Описанный метод определения дипольных моментов применим только к газам.

Дипольный момент молекулы  $\mu$  может быть найден также с использованием метода разделения составляющих поляризации по частоте.

Поляризация зависит также от частоты внешнего поля. При низких частотах осцилляции внешнего электрического поля осуществляются все три вида поляризации (атомная, электронная и ориентационная). При высоких частотах, соответствующих частотам колебаний электромагнитного поля видимого света, проявляется, в основном, только электронная составляющая поляризации, которая может быть найдена через показатель преломления молекулярного вещества  $n$  по уравнению Лоренца-Лорентца (9), которое выведено для описания поведения молекул в высокочастотном поле, приближающемся к частотам колебаний видимого света. В этих условиях говорят уже не о диэлектрической проницаемости вещества  $\epsilon$ , а о его показателе преломления  $n$ , связь между которыми дается соотношением Максвелла  $\epsilon \approx n_{\infty}^2$  ( $n_{\infty}$ - показатель преломления волн бесконечной длины):

$$P_{\text{эл}} = R_{\text{м}} = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot V_{\text{м}} = (4\pi/3) \cdot N_{\text{А}} \cdot \alpha_{\text{эл}}, \quad (9)$$

где  $P_{\text{эл}}$  – электронная поляризация вещества,  $R_{\text{м}}$  – молярная рефракция,  $V_{\text{м}}$  – молярный объем ( $M/\rho$ ),  $N_{\text{А}}$  – число Авогадро,  $\alpha_{\text{эл}}$  – электронная поляризуемость молекулы.

При частотах видимого света порядка  $10^{15}$  Гц ( $\lambda = 450 - 750$  нм) проявляется, как было указано выше, только электронная поляризация  $P_{\text{эл}}$ . Ее называют молярной рефракцией  $R_{\text{м}}$ . Она позволяет вычислять  $\alpha$  как неполярных, так и полярных молекул.

Экспериментально установлено, что рефракция молекулы приближенно является суммой рефракций отдельных ионов, атомов или связей, входящих в нее. Поэтому свойство аддитивности рефракции позволяет с помощью рефракций отдельных атомов, ионов или связей приближенно вычислять рефракцию молекул и решать вопрос о возможном их строении. Аддитивность рефракции сохраняется, если показатель преломления полярных и неполярных веществ измерять при одной и той же длине волны видимого света. На практике за стандарт выбрана желтая линия натрия ( $\lambda_{\text{D}} = 589,3$  нм). Все данные в справочных таблицах, как правило, приведены именно для этой длины волны.

В практике часто пользуются удельной рефракцией  $r$  (в  $\text{м}^3 \cdot 10^3 / \text{кг}$  или  $\text{см}^3/\text{г}$ ), т.е. молярной рефракцией, деленной на молекулярную массу вещества:

$$r = R_{\text{м}}/M = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot 1/\rho. \quad (9 \text{ а})$$

Подобно молярной, удельная рефракция смесей тоже аддитивна: рефракция смеси равна сумме удельных рефракций составляющих смесь

веществ, умноженных на массовую долю вещества. Измерив удельную рефракцию раствора и его компонентов, можно определить концентрацию раствора по соотношению:

$$r_{1,2} = \omega r_1 + (1 - \omega) \cdot r_2, \quad (10)$$

где  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_{1,2}$  – удельные рефракции чистых веществ и раствора,  $\omega$  – массовая доля первого вещества.

Для определения удельной (молярной) рефракции нужно найти плотность и показатель преломления исследуемых веществ. Плотность жидкости определяют с помощью пикнометров, а показатель преломления - с помощью рефрактометров.

Следует иметь в виду, что функция  $f(\epsilon) = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$  при  $\epsilon > 50$  приближается к единице. Это значит, что у жидкостей с  $\epsilon > 50$  молярный объем  $V$  близок к полной поляризации. Функция  $f(n^2) = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$  обычно находится в пределах 0,25 – 0,50; следовательно, молярная рефракция  $R$  составляет  $(0,25 - 0,50)V$ .

Вычитая поляризацию при высоких частотах, найденную по уравнению Лоренца-Лорентца (9), из поляризации при низких частотах по уравнению Клаузиуса-Моссотти (4, 5) можно определить ориентационную составляющую общей поляризации:

$$P_{op} = (4\pi/3) \cdot N_A \cdot (\mu_c^2/3kT), \quad (11)$$

а затем вычислить дипольный момент молекулы  $\mu_c$ .

## РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1.Какая из молекул,  $CNBr_3$  или  $CBr_4$ , имеет наибольшее значение дипольного момента?

**Р е ш е н и е.** Вследствие тетраэдрического строения молекулы  $CBr_4$ , векторная сумма четырех дипольных моментов связей  $C - Br$  равна нулю. С другой стороны, дипольный момент связи  $C - N$  больше, чем связи  $C - Br$ . Наличие одной связи  $C - N$  в молекуле  $CNBr_3$  дает нескомпенсированный дипольный момент, что и определяет больший дипольный момент молекулы  $CNBr_3$ , чем у молекулы  $CBr_4$ .

2.У какой из перечисленных молекул отсутствует собственный дипольный момент:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ?

**Р е ш е н и е.** Для выяснения этого вопроса необходимо прежде всего установить пространственную структуру каждой из молекул. Молекула  $H_2O$  имеет угловое строение,  $NH_3$  – тригонально-пирамидальное с атомом азота в вершине пирамиды, а молекула  $CO_2$  имеет линейное строение, так как орбитали углерода находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации. Таким образом, только молекула  $CO_2$  имеет симметричное строение. Векторы дипольных моментов связей  $C = O$  ( $\mu_{св.} = 2,70 D$ ) направлены в противоположные стороны точно по прямой, и суммарный дипольный момент молекулы равен нулю. Дипольные моменты несимметричных молекул  $H_2O$  и  $NH_3$  не равны нулю:  $\mu(H_2O) = 1,84 D$ ,



$\mu(\text{NH}_3) = 1,46 \text{ D}$ . Таким образом, из перечисленных молекул собственный дипольный момент отсутствует только у молекулы  $\text{CO}_2$ .

3. Определить поляризацию молекул нитробензола при 293 К, если известны диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и плотность ( $\rho$ ).

**Решение.** Значения  $\epsilon$  и  $\rho$  находим из справочника [7]:  $\epsilon_{293} = 35,97$ ;  $\rho_{293} = 1,2033 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . По уравнению (5) рассчитаем:

$$P = \frac{(35,97 - 1) \cdot 123 \cdot 10^{-3}}{(35,97 + 2) \cdot 1,2033 \cdot 10^3} = 94,143 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

4. По показателю преломления  $n$  и плотности  $\rho$  хлороформа при 293 К и его поляризации при бесконечном разведении, равной  $49,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ , определить дипольный момент  $\text{CHCl}_3$ .

**Решение.** Значения  $n$  и  $\rho$  находим из справочника [7]:  $n_{293} = 1,4456$ ;  $\rho_{293} = 1,4890 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . По уравнению (9) рассчитываем молярную рефракцию  $R_M$  и по уравнению (8) находим значение дипольного момента хлороформа:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \left( \frac{1,4456^2 - 1}{1,4456^2 + 2} \right) \frac{119,5 \cdot 10^{-3}}{1,4890 \cdot 10^3} = 21,388 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль};$$

$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{(49,7 \cdot 10^{-6} - 21,388 \cdot 10^{-6}) \cdot 293} = 389,272 \cdot 10^{-32} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 1,167 \text{ D}.$$

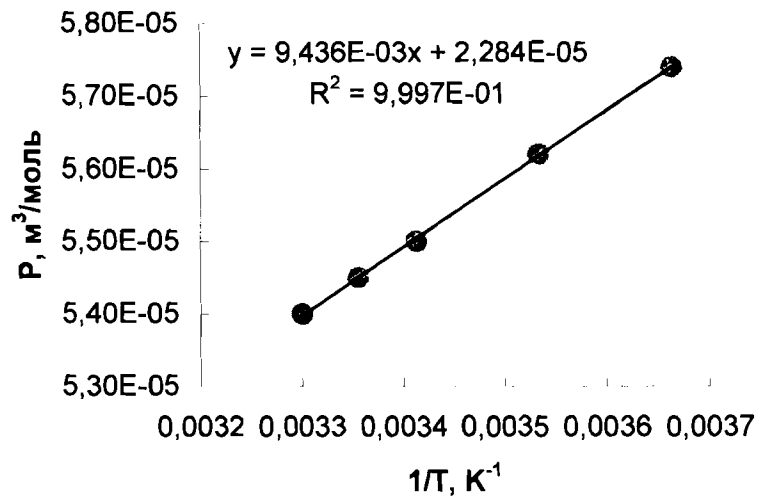
5. При 293 К плотность 44% раствора  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$   $d = 1191 \text{ кг/м}^3$ , показатель преломления  $n = 1,406$ . Вычислить молярную рефракцию вещества  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$   $r_2$ , если при 293К плотность воды  $d_1$  равна  $1000 \text{ кг/м}^3$ , а показатель преломления  $n_1 = 1,333$ .

**Решение.** Примем, что масса раствора  $m = 1000 \text{ кг}$ . Тогда масса  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$   $m_2 = 440 \text{ кг}$ , а масса воды  $m_1 = 560 \text{ кг}$ . Для раствора:  $r_{1,2} \cdot m = r_1 \cdot m_1 + r_2 \cdot m_2$ , где  $r_{1,2}$ ,  $r_1$  и  $r_2$  – удельные рефракции раствора, растворенного вещества и растворителя, соответственно. По уравнению (9 а) рассчитаем значения удельных рефракций раствора и его компонентов и запишем для удельной рефракции  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ :  $r_2 = (r_{1,2} \cdot m - m_1 \cdot r_1) / m_2$  или  $r_2 = \left( \frac{(n^2 - 1)/(n^2 + 2)}{(n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2)} \cdot (m/d) - \frac{(n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2)}{(n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2)} \cdot (m_1/d_1) \right) / m_2 = \left( \frac{(1,406^2 - 1)/(1,406^2 + 2)}{(1,333^2 - 1)/(1,333^2 + 2)} \cdot (1000/1191) - \frac{(1,333^2 - 1)/(1,333^2 + 2)}{(1,333^2 - 1)/(1,333^2 + 2)} \cdot (560/1000) \right) / 440 = 0,000206 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Для получения молярной рефракции необходимо удельную рефракцию помножить на молекулярную массу:  $R_M = r_2 \cdot M = 0,000206 \cdot 0,342 = 70,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

6. Вычислить электрический момент диполя молекулы  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$  на основании данных о поляризации при бесконечном разведении в неполярном растворителе при нескольких температурах. Рассчитать молярную рефракцию на основании плотности и показателя преломления при одной температуре и определить приближенно электрический момент диполя по поляризации при бесконечном разведении и молярной рефракции при одной температуре.

**Р е ш е н и е.** Из справочника [7] находим данные для диэтилового эфира и строим зависимость  $P$  от  $1/T$ .

$P \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$ :	57,4	56,2	55,0	54,5	54,0
$T, \text{ К}$	273	283	293	298	303
$(1/T) \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$ :	3,66	6,53	3,41	3,35	3,30



Наклон этой зависимости, как видно из уравнений (7) и (7 а), равен:  $b = (4\pi N_A / 9k)\mu^2$ , отсюда, после подстановки значений постоянных величин:  $\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} (b)^{1/2} = 4,274 \cdot 10^{-29} (0,009436)^{1/2} = 4,15 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ .

Из справочника [7] находим:  $n = 1,3526$ ;  $M = 0,07412 \text{ кг/моль}$ ;  $d = 713,5 \text{ кг/м}^3$  и по уравнению (9) рассчитываем молярную рефракцию:

$$R_M = ((1,3526^2 - 1)/(1,3526^2 + 2)) \cdot (0,07412/713,5) = 22,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Пользуясь уравнением (8), рассчитываем дипольный момент:

$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} ((P - R_M) \cdot T)^{0,5} = 4,274 \cdot 10^{-29} ((55,0 - 22,5) \cdot 10^{-6} \cdot 293)^{0,5} = 4,16 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

7. Вычислить парахор вещества  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ , если известны поверхностное натяжение  $\sigma = 0,0373 \text{ Н/м}$  и плотность  $d = 1088 \text{ кг/м}^3$  при температуре 293 К. Полученную величину сопоставьте с рассчитанной по правилу аддитивности.

**Р е ш е н и е.** Парахор ( $P$ ) – связан с поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) следующим выражением:  $P = M \cdot \sigma^{0,25} / (d_{\text{ж}} - d_{\text{п}})$ . Здесь  $d_{\text{ж}}$  – плотность жидкости при температуре измерения  $\sigma$ ;  $d_{\text{п}}$  – плотность пара при тех же условиях. Поскольку плотность жидкости при температурах, отличных от критической, значительно больше плотности насыщенного пара, то уравнение можно переписать так:  $P \approx M \cdot \sigma^{0,25} / d_{\text{ж}} = 0,136 \cdot 0,0382^{0,25} / 1088 = 55,3 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}^{1/4} \text{ м}^{5/2} / \text{моль}$ .

Парахор - аддитивная величина, складывается из парахоров всех атомов и связей, взятых в том количестве, в котором они присутствуют в молекуле. Из справочника [7] находим парахоры атомов кислорода, углерода, водорода, бензольного цикла и двойной связи и с учетом их количества складываем:

$$P = 2 \cdot P_O + 8 \cdot P_C + 8 \cdot P_H + P_{\text{цикла}} + P_{\text{двойной связи}} = (2 \cdot 35,2 + 8 \cdot 16,0 + 8 \cdot 27,56 + 1,42 + 33,78) 10^{-7} = 454,08 \cdot 10^{-7} = 45,5 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}^{1/4} \text{ м}^{5/2} / \text{моль}.$$

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какое свойство химической связи характеризует дипольный момент? В каких единицах его выражают?
2. У какой молекулы, LiH или CsH, степень ионности связи выше? Какая из них должна иметь больший дипольный момент?
3. Каким значением дипольного момента характеризуется центросимметричная молекула?
4. Какая из молекул, CS<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S, должна обладать большим значением дипольного момента? Ответ объясните.
5. В каких условиях у молекул возникает индуцированный дипольный момент? От каких факторов зависит его величина?
6. Какой изомер: 1,2,3-тринитробензол, 1,2,4-тринитробензол или 1,3,5-тринитробензол, имеет наибольший дипольный момент?
7. Диэлектрическая постоянная неполярного вещества равна 2,3. Чему равен показатель преломления этого вещества?
8. Вычислите дипольный момент молекулы HBr, если длина химической связи  $\ell$  в молекуле равна 0,141 нм (степень ионности связи в молекуле HBr  $\delta = 12\%$ ).
9. Вычислите дипольный момент молекулы HI, если длина химической связи  $\ell$  в молекуле равна 0,161 нм (степень ионности связи в молекуле HBr  $\delta = 5\%$ ).
10. Какие экспериментальные методы определения дипольных моментов вам известны?
11. Дипольный момент молекулы KBr равен 10,41D, а молекулы KCl - 10,27 D. В какой из этих молекул связь имеет большую степень ионности?
12. Вычислите дипольный момент хлористого водорода в единицах Дебая, если известно, что эффективный заряд диполя равен 0,17, а длина химической связи  $1,27 \cdot 10^{-10}$  м.
13. Показатель преломления CCl<sub>4</sub> равен 1,4573, плотность при 20°C составляет 1,595 г/см<sup>3</sup>, молярная масса равна 153,84. Рассчитайте молярную рефракцию вещества.
14. Объем, занимаемый веществом в конденсированном состоянии при определенных условиях, равен 60,0 см<sup>3</sup>/моль. Каков собственный объем всех молекул, если диэлектрическая постоянная этого вещества 2,0?
15. Из каких составляющих складывается общая поляризация полярного вещества в поле низкой и высокой частоты?
16. Что такое поляризация вещества и что такое поляризуемость молекулы?
17. Что такое молярная поляризация вещества? Из каких составляющих она складывается?
18. Что представляет собой молярная рефракция?

19. Запишите уравнения Лоренца-Лорентца. Расшифруйте входящие в него величины.
20. Запишите уравнение, связывающее ориентационную поляризуемость с температурой.
21. Рассчитайте мольную поляризацию глицерина  $C_3H_8O_3$ , имеющего плотность  $1,26 \text{ г/см}^3$ , а диэлектрическую проницаемость  $\epsilon = 56,20$  (условия стандартные).
22. Рассчитайте поляризуемость одной молекулы глицерина  $C_3H_8O_3$ , имеющего плотность  $1,26 \text{ г/см}^3$ , а диэлектрическую проницаемость  $\epsilon = 56,20$  (условия стандартные).
23. Рассчитайте поляризуемость одной молекулы  $CCl_4$ , имеющего плотность  $1,59 \text{ г/см}^3$ , а диэлектрическую проницаемость  $\epsilon = 2,24$  (условия стандартные).
24. Рассчитайте мольную поляризацию  $CCl_4$ , если радиус одной молекулы его составляет примерно  $3 \text{ \AA}$  (условия стандартные).
25. Чем обусловлено межмолекулярное взаимодействие? Какие механизмы этого взаимодействия вам известны? От каких факторов зависит энергия каждого из этих взаимодействий?
26. Чем обусловлено дисперсионное взаимодействие между молекулами? Приведите примеры веществ, для которых характерно только дисперсионное взаимодействие.

## Лабораторная работа 1

### Определение состава раствора по удельным рефракциям раствора и его компонентов

#### Приборы и реактивы.

1. Рефрактометр Аббе.
2. Аналитические весы.
3. Пикнометры.
4. Стаканы емкостью 50 мл, шприцы на 5 или 10 мл.
5. Смеси растворов ацетона и хлороформа различных концентраций, чистые вещества:  $(CH_3)_2CO$ ,  $CHCl_3$ .
6. Фильтровальная бумага, фланель.

#### Порядок выполнения работы.

1. Используя методические указания, ознакомиться с работой на приборах.
2. Определить плотность и показатели преломления исследуемых веществ. Для этого необходимо:
  - а) взвесить сухой пикнометр на аналитических весах с точностью до третьего знака после запятой;

б) взвесить с такой же точностью пикнометр, заполненный растворами чистых компонентов, и определить их показатели преломления; затем взвесить пикнометр с раствором смеси компонентов неизвестной концентрации и определить показатель преломления этого раствора;

в) взвесить пикнометр, заполненный дистиллированной водой.

Плотность жидкостей (в г/см<sup>3</sup>) находят по формуле

$$\rho = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \rho_{H_2O},$$

где  $g_0$ ,  $g_1$  и  $g_2$  – массы пустого пикнометра, пикнометра с водой и с исследуемой жидкостью, г;  $\rho_{H_2O}$  – плотность воды при температуры опыта из справочника.

Определение плотности проводить с тремя разными пикнометрами и рассчитать среднее значение плотности.

3. Определить удельные рефракции  $r$  (в см<sup>3</sup>/г) растворов по формуле:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho}.$$

Значения отношений  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  для каждого  $n$  находят в справочнике [7].

4. Рассчитать массовую долю вещества  $w$  по формуле:

$$r_{1,2} = w \cdot r_1 + (1 - w) \cdot r_2.$$

5. Рассчитать погрешность измерений.

## Лабораторная работа 2

### Определение дипольного момента молекулы ацетона методом разбавленных растворов.

Приборы и реактивы.

1. Измеритель емкости.
2. Пикнометры для определения плотности растворов. Стеклообразные сосуды, в которых находятся плоские конденсаторы, погруженные в растворы ацетона в четыреххлористом углероде.
3. Рефрактометр Аббе.
4. Растворы ацетона в  $CCl_4$  (концентрации в мольных долях: 0,01; 0,02 и т.д.). Чистые вещества:  $(CH_3)_2CO$ ,  $CCl_4$ .
5. Фильтровальная бумага, фланель.

Порядок выполнения работы.

1. Используя методические указания, ознакомиться с работой на приборах.
2. Измерить емкости конденсаторов, заполненных растворами ацетона с концентрацией  $X_2$  (мольная доля) в неполярном растворителе с концентрацией  $X_1$  (мольная доля).

3. Измерить показатели преломления чистых ацетона ( $n_2$ ) и четыреххлористого углерода ( $n_1$ ) на рефрактометре.

4. Рассчитать диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  изучаемых растворов ацетона в  $\text{CCl}_4$  по формуле:

$$\varepsilon = 1 + \frac{(\varepsilon_1 - 1)(C_x - C_o)}{C_1 - C_o},$$

где  $\varepsilon_1 = 2,23$  – диэлектрическая проницаемость  $\text{CCl}_4$ ;

$C_x$  – емкость конденсатора с раствором полярного вещества ацетона в неполярном растворителе  $\text{CCl}_4$ ;

$C_o$  – емкость конденсатора без жидкости;

$C_1$  – емкость конденсатора с чистым  $\text{CCl}_4$ .

5. Определить плотности исследуемых растворов  $d$  пикнометрическим методом (см. лабораторную работу 1).

5. Полученные экспериментальные данные занести в табл. 1.

Таблица 1

Конденсатор	$X_1$	$X_2$	$d, \text{г/см}^3$	$C_o, \text{пФ}$	$C_1, \text{пФ}$	$C_x, \text{пФ}$	$E$
№ 1	0,01	0,99	1,588				
№ 2	0,03	0,97	1,574				
№ 3	0,06	0,94	1,557				
№ 4	0,10	0,90	1,532				

### Обработка результатов

1. Выражение для мольной поляризации раствора ацетона в  $\text{CCl}_4$ :

$$P_m = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot V_m = X_1(P_{1\text{эл.}} + P_{1\text{ат.}}) + X_2(P_{2\text{эл.}} + P_{2\text{ат.}} + P_{2\text{ор.}}),$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора;

$V_m$  – мольный объем раствора,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;

$X_1$  – концентрация растворителя;

$X_2$  – концентрация растворенного вещества в мольных долях;

$P_{1\text{эл.}}$  и  $P_{2\text{эл.}}$  – мольные электронные поляризации растворителя и растворенного вещества;

$P_{1\text{ат.}}$  и  $P_{2\text{ат.}}$  – мольные атомные поляризации компонентов раствора (их значениями можно пренебречь, так как  $P_{\text{ат.}} \ll P_{\text{эл.}}$ ).

2. Вычислить мольную ориентационную поляризацию по уравнению:

$$P_{op} = \frac{1}{X_2} \left\{ \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_m - X_1 P_{1\text{эл.}} - X_2 P_{2\text{эл.}} \right\}.$$

3. Мольные объемы растворов  $V_m$  рассчитываются по уравнению:

$$V_m = (1/d)(X_1 M_1 + X_2 M_2),$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – мольные массы  $\text{CCl}_4$  и ацетона,  $\text{г/моль}$ ;  $d$  – плотность раствора,  $\text{г/см}^3$ .

4.Электронные поляризации компонентов раствора находятся по уравнениям:

$$P_{1эл.} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_{м1}; \quad P_{2эл.} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} V_{м2}.$$

Здесь:  $V_{м1} = M_1/d_1$  и  $V_{м2} = M_2/d_2$  – мольные объемы  $CCl_4$  и ацетона,  $d_1$  и  $d_2$  – их плотности.

Рассчитанные величины представить в виде табл. 2 и 3.

Таблица 2

Растворитель $CCl_4$	Растворенное вещество, $(CH_3)_2CO$
$M_1 =$ г/моль	$M_2 =$ г/моль
$d_1 =$ г/см <sup>3</sup>	$d_2 =$ г/см <sup>3</sup>
$V_{м1} =$ см <sup>3</sup> /моль	$V_{м2} =$ см <sup>3</sup> /моль
$n_1 =$	$n_2 =$
$P_{1эл.} =$ см <sup>3</sup> /моль	$P_{2эл.} =$ см <sup>3</sup> /моль
$\epsilon_1 = 2,23$	$\epsilon_1 = 21,50$

Таблица 3

Раст- воры	$X_1$	$P_{м.}$ см <sup>3</sup> /моль	$\epsilon$	$V_{м.}$ см <sup>3</sup> /моль	$10^3/V_{м.}$ моль/ см <sup>3</sup>	$X_1 \cdot P_{1эл.}$ см <sup>3</sup> /моль	$X_2 \cdot P_{2эл.}$ см <sup>3</sup> /моль	$P_{ор.}$ см <sup>3</sup> / моль
№ 1	0,01							
№ 2	0,03							
№ 3	0,06							
№ 4	0,10							

5. Построить график зависимости  $P_{ор}$  от величины  $1/V_m$  и аппроксимировать ее прямой линией (примерный вид зависимости представлен на рис. 1).

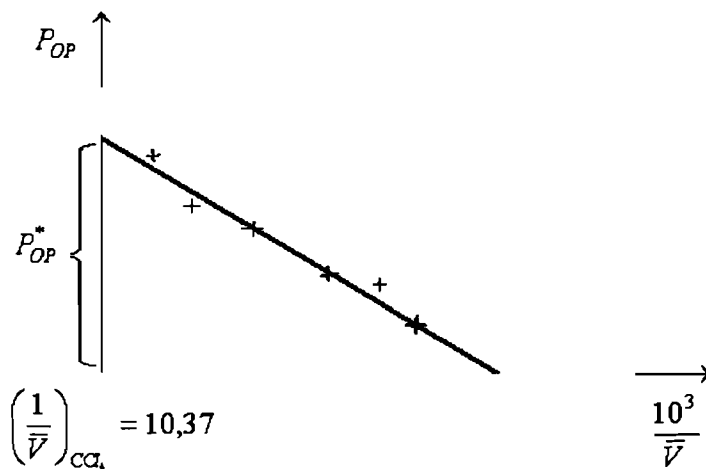


Рис. 1. График зависимости  $P_{ор}$  от  $10^3/V$ .

Зависимость  $P_{ор.}$  от  $1/V_m$  экстраполировать на бесконечное разбавление до пересечения с осью  $P_{ор.}$  и найти  $P_{ор.}^*$ .

6. Вычислить дипольный момент молекулы ацетона по преобразованному уравнению  $\mu = 1,28 \cdot 10^{-2} (P_{ор.}^* \cdot T)^{1/2}$ .

7. Рассчитанные значения дипольного момента сравнить с табличным из справочника [7].

8. Определить погрешность измерений.



Учебное издание

Мухабат Мухутдиновна Ишанходжаева  
Аркадий Владимирович Козлов  
Монер Абдулович Кадыров

Строение вещества в конденсированном состоянии

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор В.А.Басова  
Техн. редактор Л.Я.Титова

---

Подп. к печати 30.11.09. Формат 60·84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 3,0 печ. л. 3,0 уч.- изд.л.

Тираж 50 экз.

Изд. № 115. Цена «С». Заказ

---

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного  
Технологического университета растительных полимеров, 198095,  
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4